

**Entwicklung neuer mononuklearer Wasseroxidations- und  
Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Basis des „Hangman“-Typs und  
deren Einsatz in der homogenen und heterogenen Katalyse**

**D i s s e r t a t i o n**

zur Erlangung des akademischen Grades

**d o c t o r   r e r u m   n a t u r a l i u m**

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Pierre Wrzolek

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Herr Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter:    1. Prof. Dr. Christian Limberg  
                  2. Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.2017



„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

Jules Verne, 1870





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND.....</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeiner Teil .....	1
1.2	Teilprozesse für die Speicherung von Energie in Form einer chemischen Bindung .....	3
1.3	Grundlagen der Wasseroxidation .....	6
1.3.1	Natürliche Photosynthese .....	6
1.3.2	Die Wasseroxidation am OEC .....	8
1.3.3	Protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET) bei der Wasseroxidation .....	12
1.3.4	Oxidationsmittel .....	13
1.3.5	Umsatzzahl (TON) und Umsatzgeschwindigkeit (TOF) .....	15
1.3.6	Modellkomplexe für die katalytische Wasseroxidation .....	15
1.4	Grundlagen der Sauerstoffreduktion.....	24
1.4.1	Allgemeine Gedanken zur Sauerstoffreduktion .....	24
1.4.2	Modellkomplexe für die katalytische Sauerstoffreduktion .....	26
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>37</b>
2.1	Katalytische Wasseroxidation mit dem Hangmankomplex P2 .....	37
2.2	Katalytische Sauerstoffreduktion .....	39
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>42</b>
3.1	Katalytische Wasseroxidation .....	42
3.2	Katalytische Aktivität von P1 und P2 bei der Wasseroxidation.....	52
3.3	Katalytische Sauerstoffreduktion .....	85
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>118</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>123</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	123
5.2	Analytische Methoden zur Katalyse und Charakterisierung der Verbindungen .....	123

5.3	Synthese von Wasseroxidationskatalysatoren .....	127
5.3.1	Synthese von 4,5-Dibrom-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V02.....	127
5.3.2	Synthese von 4-Brom-5-hydroxycarbonyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V03 .....	129
5.3.3	Synthese von 4-Brom-5-methoxycarbonyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V04 .....	131
5.3.4	Synthese von 4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2"-terpyridin-4'-yl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V08 .....	133
5.3.5	Synthese von Bipyridyl-chloro-(4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2"-terpyridin-4'-yl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethyl-xanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat V10 .....	136
5.3.6	Synthese von Bipyridin-chloro-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2"-terpyridin-4'-yl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat P2-Cl-ClO <sub>4</sub> .....	138
5.3.7	Synthese von Bipyridin-iodo-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2"-terpyridin-4'-yl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat P2-I-ClO <sub>4</sub> .....	140
5.4	Synthese von Sauerstoffreduktionskatalysatoren .....	142
5.4.1	Synthese von 5,10,15,20-Tetra- <i>para</i> -bromphenylporphyrin T <sup>p</sup> BrP .....	142
5.4.2	Synthese von 5,10,15,20-Tetra- <i>para</i> -bromphenylporphyrinato-eisen(III)-chlorid Fe-T <sup>p</sup> BrP .	144
5.4.3	Synthese von P-Fe-T <sup>p</sup> BrP .....	145
5.4.4	Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrin TMP .....	146
5.4.5	Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrinato-eisen(III)-chlorid Fe-TMP .....	148
5.4.6	Synthese von Tetra-3-thiophen-porphyrin T3ThP.....	149
5.4.7	Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrinato-eisen(III)-chlorid Fe-T3ThP .....	151
5.4.8	Synthese von 4-Bromo-5-formyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V15 .....	152
5.4.9	Synthese von 4-Bromo-5-(5,5'-dimethyl-1,3-dioxan)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V17.....	154
5.4.10	Synthese von 4-(5,5'-Dimethyl-1,3-dioxan)-5-hydroxycarbonyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V18 .....	156
5.4.11	Synthese von 4-Formyl-5-hydroxycarbonyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V19.....	158
5.4.12	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-trimesitylporpherin HTMP .....	160
5.4.13	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-trimesitylporpherinato-eisen(III)-chlorid FePOH.....	162
5.4.14	Synthese von 5-(4'-(5'-Methoxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-trimesitylporpherinato-eisen(III)-chlorid FePOMe .....	163
5.4.15	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-( <i>para</i> -bromphenyl)porpherin H <sup>p</sup> BrP.....	164
5.4.16	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-( <i>para</i> -bromphenyl)porpherinato-eisen(III)-chlorid Fe-H <sup>p</sup> BrP.....	166
5.4.17	Synthese von P-Fe-H <sup>p</sup> BrP .....	167

5.4.18	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-3-thiophenporpherin H3ThP .....	168
5.4.19	Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-3-thiophenporpherinato-eisen(III)-chlorid Fe-H3ThP .....	170
5.4.20	Synthese von 4-Formyl-5-pinacolatoboronyl-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V20....	171
5.4.21	Synthese von 4-Formyl-5-(pyridin-3-yl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl-9,9-dimethylxanthen V22 .....	173
5.4.22	Synthese von von 5-(4'-(5'-(Pyridin-3''-yl)-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-9',9'-dimethylxanthen))-10,15,20-tri( <i>para</i> -bromphenyl)porphyrin Py <sup>p</sup> BrP .....	175
5.4.23	Synthese von 5-(4'-(5'-(Pyridin-3''-yl)-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-9',9'-dimethylxanthen))-10,15,20-tri( <i>para</i> -bromphenyl)porphyrinato-eisen(III)-chlorid Fe-Py <sup>p</sup> BrP .....	177
6	<b>LITERATUR.....</b>	<b>178</b>
7	<b>ANHANG.....</b>	<b>184</b>
7.1	Erklärung über die eingesetzten Hilfen und Hilfsmittel .....	184
7.2	Publikationen und Konferenzbeiträge .....	185
7.3	Danksagung.....	187

## Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalent
ATP	Adenosintriphosphat
BET	BRUNNAUER-EMMET-TELLER
bpy	2,2'-Bipyridin
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
COD	1,5-Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHA	9,10-Dihydroanthracen
DLS	Dynamic light scattering
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
ESI	Electro-Spray-Ionization (Elektrospray-Ionisierung)
ET	Elektronentransfer
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FTO	Fluorine-doped-Tin-Oxide
Gew	Gewicht
HET	Heterogener Elektronentransfer
HS	high spin
IR	Infrarot
ITO	Indium-Tin-Oxide
LHC	Light-harvesting complex
LS	low spin
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization(Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	Metal to ligand charge transfer
MS	Massenspektrometrie
MWCNT	Multiwall carbon nanotubes, multiwall carbon nanotubes
NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat, Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NHE	Normal Wasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OEC	Oxygen evolving complex
ORC	Protonenreduktionskatalysator
ORR	Oxygen reduction reaction
P450	Pigment 450
P680	Pigment 680
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PBS	Phosphate-buffered saline (phosphatgepufferte Salzlösung)
PCET	Protonengekoppelter-Elektronentransfer
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
POM	Polyoxometalat
PPh3	Triphenylphosphan
PS	Pulszeit
PT	Protonentransfer

RDE	rotating disc electrode
RHE	reversible hydrogen electrode
RRE	rotating ring electrode
RW	Reaktionsweg
SAM	Self-assembled monolayer
SCE	Saturated calomel electrode
SEIRA	Surface enhanced infrared absorbtion
SERR	Surface enhanced resonanz Raman
SOFC	Solid oxide fuel cell
sPhIO	Lösliches Iodosobenzol
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
TA	1,4,7,10-Tetraazacyclodecan
TAML	Tetra-amido macrocyclic ligand
TBAP	Tetrabutylammonium hexafluorophosphat
tda	[2,2':6',2''-terpyridin]-6,6''-dicarboxylat
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Tetramesitylporphyrin
TOF	Turnover frequency (Umsatzfrequenz)
TON	Turnover number (Umsatzzahl)
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
UV	Ultraviolett
vis	visible (sichtbar)
WOC	Wasseroxidationskatalysator
WRC	Wasserreduktionskatalysator
XFEL	Röntgenlicht-Freier-Elektronen-Laser



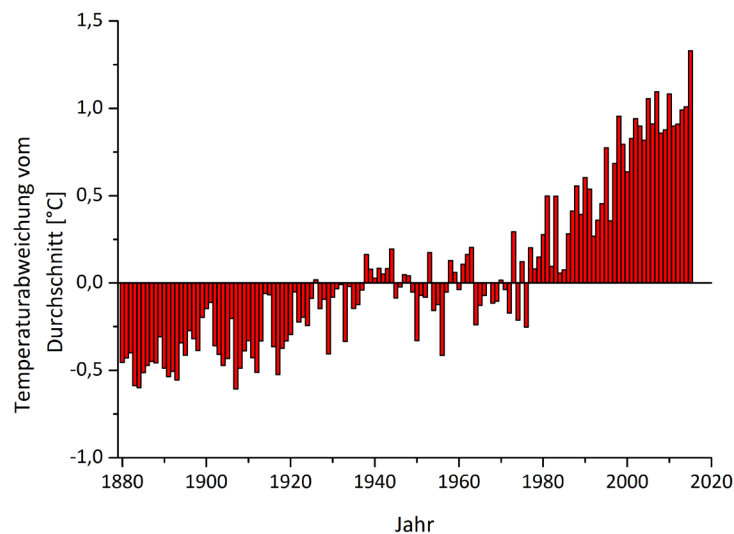
# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 Allgemeiner Teil

Der Traum von einer umweltfreundlichen Alternative zu fossilen Energieträgern, wie Kohle, Erdgas und Erdöl, zur Energiegewinnung ist bis zum heutigen Zeitpunkt nicht in Erfüllung gegangen. Ein Trend zu erneuerbaren Energien ist aber weltweit sichtbar, vor allem aufgrund des Ausbaus von Wind- und Solarparks. Leider ist deren Anteil bei der Stromherstellung mit 19,2 % im Jahr 2016 immer noch deutlich zu gering.<sup>[1]</sup> Die erneuerbaren Energieformen liefern mit Hilfe von Wind, Wärme und Licht elektrischen Strom und sind ideal als Energiequelle der Zukunft, da sie frei verfügbar sind und ohne große Eingriffe in die Natur genutzt werden können. Sie haben allerdings den großen Nachteil, dass sie bisher nicht in der Lage sind kontinuierlich Energie zu liefern, beispielsweise durch die mangelnde Sonneneinstrahlung bei Nacht oder an windarmen Tagen, an denen keine Energie produziert werden kann. In solchen Situationen wird immer noch vorwiegend auf fossile Energieträger zurückgegriffen. Daher liegt der Fokus auf der Entwicklung von Technologien zur Speicherung von erneuerbaren Energien.<sup>[2]</sup> Diese Speicherung von überschüssiger Energie ist nötig, um sie bei Bedarf möglichst verlustfrei wieder verwenden zu können.

Fossile Energieträger werden seit Jahrhunderten zur Energiegewinnung genutzt. Ein Resultat davon ist der kontinuierliche Anstieg an gebildeten Treibhausgasen, wie CO<sub>2</sub>, Stickoxiden oder Methan, die maßgeblich für die Erderwärmung verantwortlich gemacht werden<sup>[3]</sup>. Die Hauptursache für den weiterhin hohen Ausstoß an Treibhausgasen in den letzten Jahrzehnten liegt in der zunehmenden Industrialisierung von Schwellenländern, wie z.B. China, Indien oder Brasilien. Es wird angenommen, dass sich der weltweite Energieverbrauch dadurch in den nächsten Jahren um etwa ein Drittel erhöhen wird.<sup>[4]</sup> Um die boomende Industrie in den Schwellenländern mit genügend Energie zu versorgen, wird derzeit noch hauptsächlich auf fossile Energieträger zurückgegriffen, da diese schnell und preiswert die benötigte Energie zur Verfügung stellen.

Sollte der Ausbau von erneuerbaren Energien überhaupt nicht oder nicht im ausreichenden Maße stattfinden, sind schwere Schäden durch die Klimaerwärmung nicht mehr rückgängig zu machen.<sup>[5]</sup> So war das Jahr 2015 das bisher wärmste Jahr seit Beginn der Wetteraufzeichnung im Jahr 1880.<sup>[6]</sup> Dabei lag die mittlere Temperatur über Land und Meer bereits 0,9 °C über dem Mittel von 13,9 °C des 20. Jahrhunderts.<sup>[7]</sup> Dieser ansteigende Trend lässt sich gut in **Abbildung 1** erkennen, in der ab dem Jahr 1980 ein massiver Anstieg der mittleren Temperatur zu erkennen ist.



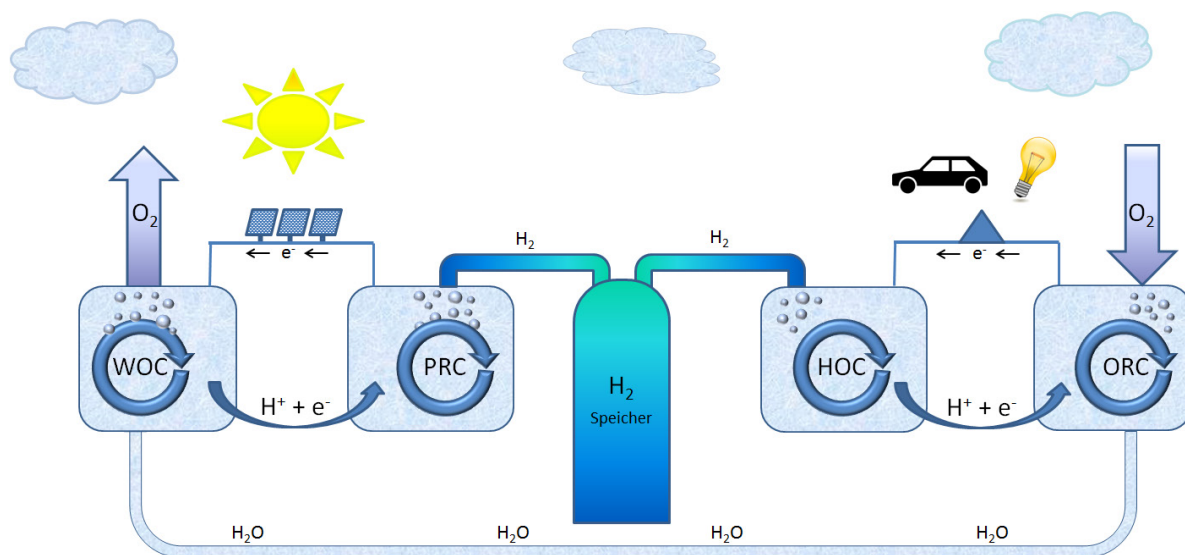
**Abbildung 1: Durchschnittliche Temperaturabweichung über Wasser und Land (global gesehen seit Wetteraufzeichnung).<sup>[7]</sup>**

Nichtsdestotrotz sollte eine globale Lösung der Energie- und Umweltprobleme angestrebt werden. Hierfür wäre es von Vorteil, überschüssige Energie aus Wind- und Solarkraftanlagen zu verteilen oder idealerweise verlustfrei zu lagern. Für die Speicherung von Energie liefert uns die Natur mit der Photosynthese ein sehr gutes Vorbild. Sie ist in der Lage Sonnenenergie effektiv umzusetzen und zu speichern. Die Photosynthese findet in Pflanzen, Algen und Cyanobakterien statt, bei der Wasser mit Hilfe von Sonnenlicht zu molekularem Sauerstoff, vier Protonen und vier Elektronen umgesetzt wird. Der gebildete Sauerstoff fällt quasi als Abfallprodukt an und die gebildeten Protonen und Elektronen werden in einem folgenden Schritt, über einen komplexen Transportmechanismus, zur Bildung von NADPH/H<sup>+</sup> (Nicotinamidadenindinukleotidphosphat) als „Hydrid“-träger genutzt. Das NADPH/H<sup>+</sup> wird in weiteren Schritten zum Aufbau von Glucose als Energiespeicher verwendet. Die Teilprozesse der Photosynthese werden in den folgenden Kapiteln noch genauer betrachtet werden, es zeigt aber, dass Pflanzen in der Lage sind gesammelte Energie zu speichern. Die Photosynthese dient dabei als Vorlage für die Forschung, um Energien aus regenerativen Quellen effektiv zu speichern. Ein wichtiger Inhalt solcher Forschung ist die Wasseroxidation, da diese die vier Elektronen und vier Protonen liefert, woraus in einem einfachen Reduktionsschritt molekularer Wasserstoff H<sub>2</sub> gebildet werden kann. H<sub>2</sub> speichert die Energie in Form einer chemischen Bindung und kann als Ersatz für fossile Energieträger eingesetzt werden, er kann dabei direkt als Brennstoff oder zur Stromerzeugung (im Rahmen einer Brennstoffzelle) verwendet werden. Da er relativ problemlos gespeichert und transportiert werden kann, ist es möglich, ihn gezielt an seinem Einsatzort zu nutzen, z.B. für den Betrieb von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen. Bei der Rückreaktion werden die zuvor bei der Wasserstoffbildung aufgewendeten Elektronen wieder



freigesetzt. Damit ergibt sich aus der Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff der große Vorteil, dass keine klimaschädlichen Abfallprodukte entstehen und bei der Verbrennung nur Wasser gebildet wird.<sup>[8]</sup>

Da der Schritt der Wasseroxidation kinetisch gehemmt ist, liegt das Ziel der Forschung in der Entwicklung eines effektiven Wasseroxidationskatalysators (WOC) für die Bildung von Sauerstoff. Des Weiteren werden drei weitere Katalysatoren für die Nutzung von Wasserstoff als Energiespeicher benötigt: Zum einen der Wasserreduktionskatalysator (WRC) um aus den gebildeten vier Elektronen und vier Protonen molekularen Wasserstoff zu erzeugen, und zum anderen der Sauerstoffreduktionskatalysator (ORC), der die Rückreaktion der Wasseroxidation bewerkstelligt. Zusätzlich wird ein Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff (HOC) benötigt, welcher die Protonen und Elektronen für die Sauerstoffreduktion liefert. Darum liegen weitere Augenmerke der Forschung auf der Entwicklung dieser Katalysatoren. Das Prinzip der Energiespeicherung ist in **Schema 1** dargestellt.



**Schema 1:** Übersicht zur Wasserzersetzung und Sauerstoffreduktion.

## 1.2 Teilprozesse für die Speicherung von Energie in Form einer chemischen Bindung

Der in **Schema 1** dargestellte Kreislauf zur Speicherung von Energien aus erneuerbaren Quellen, verwendet Wasserstoff zur Speicherung von überschüssiger Energie in Form von chemischer Bindung. Um ausreichende Mengen an Wasserstoff zu generieren, bietet sich die Wasserspaltung an, wobei die Teilprozesse Wasseroxidation und Protonenreduktion durch effiziente Katalysatoren getrieben werden müssen. Der erste Schritt der Wasserspaltung (**Schema 1**) basiert auf der

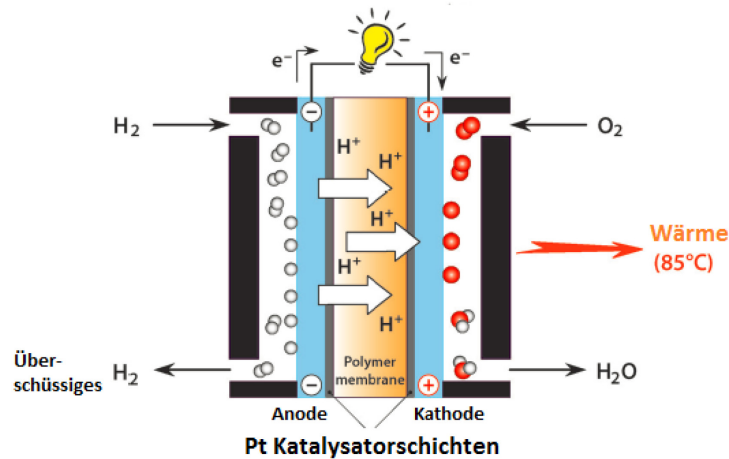
Wasseroxidation. Für diesen Prozess wurden bereits diverse Katalysatorsysteme (WOC) entwickelt und veröffentlicht. Dabei basierten ursprüngliche Katalysatoren auf der Nachahmung des Photosystems II und verwendeten Mangan als Zentralatom.<sup>[9]</sup> Diese Komplexe lieferten allerdings nicht die erwarteten Umsatzzahlen und besaßen nicht die Effizienz des im Photosystem II enthaltenen sauerstoffbildenden Komplex (OEC) im Inneren der Thylakoidmembran vom Chloroplasten, was in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird. In weiterer Forschung wurde angenommen, dass ein mehrkerniger Komplex eher in der Lage sein sollte, die Oxidation von Wasser zu bewerkstelligen. Die Annahme beruhte darauf, dass bei der Oxidation von Wasser vier Oxidationsäquivalente übertragen werden müssen; wenn diese sich auf mehrere Metallzentren verteilen, sollte die Wasseroxidation erleichtert werden. Die Verwendung von mononuklearen Komplexen begann erst im Jahr 2005 durch den Einsatz von Metallen in höheren Oxidationsstufen. So wurden neben Mangankomplexen<sup>[9]</sup> auch Komplexe mit Ruthenium<sup>[10]</sup> entwickelt, aber auch Katalysatoren basierend auf leicht zugänglichen Metallen wie Eisen<sup>[11]</sup>, Nickel<sup>[12]</sup>, Kupfer<sup>[13]</sup> und Cobalt<sup>[14]</sup> sind bekannt. Eine Auswahl dieser Wasseroxidationskatalysatoren werden in Abschnitt 1.3.6 genauer beschrieben.

Der zweite Schritt der Wasserspaltung (**Schema 1**) bezieht sich auf die Protonenreduktion. Bei diesem Prozess werden an einem PRC die vier bei der Wasseroxidation gebildeten Protonen und Elektronen verwendet, um zwei Moleküle Wasserstoff zu bilden. Dabei wird die Energie, die aus erneuerbaren Quellen stammt, in Form einer chemischen Bindung gespeichert. Technisch würde die Bildung von Wasserstoff, im Falle einer photokatalytischen Protonenreduktion, mit Hilfe eines Photosensibilisators ablaufen, welcher mit dem eigentlichen PRC die Bildung von Wasserstoff ermöglicht. Der Photosensibilisator dient als energetischer Antrieb der Reaktion und wird durch Bestrahlung mit Licht in einen angeregten Zustand überführt. Dieser angeregte Zustand wird anschließend unter Zuhilfenahme eines Opferelektronendonors, wie Triethanolamin (TEOA) oder Triethylamin (TEA), reduktiv gequenchet. Danach ist der reduzierte Photosensibilisator in der Lage den Katalysator selbst zu reduzieren. Die Elektronen-Äquivalente werden nach Protonierung zur Bildung einer Hydrid-Spezies und darauffolgender Freisetzung von H<sub>2</sub> verwendet. Im technischen Maßstab werden diese Elektronen-Äquivalente dann durch die Wasseroxidation ersetzt, d.h. nachdem beide Teilreaktionen miteinander gekoppelt werden (z.B. innerhalb einer elektrochemischen Zelle). Der Antrieb der Wasserreduktion wird dann durch die Verwendung von Solarkollektoren und/oder Windkraftanlagen erzeugt.

Das erste Mal konnte mit Hilfe eines Katalysators, durch die Entdeckung des HONDA-FUJISHIMA-Effekts<sup>[15]</sup>, im Jahr 1972, Wasser direkt gespalten werden. Dieser Effekt beschreibt die Wasserspaltung, unter der Bildung von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, mit Hilfe von UV-Licht auf einer

Halbleiterelektrode. Bei dieser Elektrode von HONDA und FUJISHIMA handelte es sich um  $\text{TiO}_2$  als Katalysatormaterial, einem photokatalytischen Halbleiter, welcher in Kombination mit einer Platin-Gegenelektrode die Möglichkeit einer direkten Wasserspaltung zu  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  schuf. Der Grund dafür lag in der Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ , die etwa 3,0 – 3,2 eV beträgt, was einer UV-Absorption <400 nm entspricht. Die hohe Energie der UV-Strahlung konnte mit Hilfe einer zusätzlich angelegten geringen Spannung ein ausreichend hohes Potential für die Spaltung von Wasser schaffen. Ein Nachteil war jedoch die katalytische Rate, welche noch sehr gering ausfiel, und die sehr hochenergetische UV-Strahlung macht die Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Katalysator ungeeignet, da zukünftig Sonnenlicht als Energiequelle genutzt werden soll. Nichtsdestotrotz wurden seitdem über 130 verschiedene heterogene Katalysatorsysteme für die photokatalytische Spaltung von Wasser vorgestellt, welche auf dem Prinzip des HONDA-FUJISHIMA-Effekts beruhen.<sup>[16]</sup> Bei diesen Entwicklungen wurden hauptsächlich Metalloxide aufgrund ihrer hohen Stabilität als heterogene Katalysatoren eingesetzt. In den letzten Jahren stieg aber das Interesse an der Entwicklung von homogenen Katalysator-Systemen zur Wasserreduktion, welche Nichtedelmetalle wie Eisen<sup>[17]</sup>, stark an. Denn der große Vorteil von Eisen sind die geringeren Kosten gegenüber Systemen basierend auf Rhodium<sup>[18]</sup>, Palladium<sup>[19]</sup> oder Platin.<sup>[20]</sup> Des Weiteren eignen sich homogenen Systeme auch sehr gut für mechanistische Untersuchungen.

Die Sauerstoffreduktion (**Schema 1**) stellt die Rückreaktion der Wasseroxidation dar und findet am ORC statt, wobei molekularer Sauerstoff, mit den vier freigesetzten Elektronen und Protonen aus Wasserstoff (gebildet am Wasserstoff-Oxidations-Katalysator, HOC), zu Wasser zurück reagiert. Grundsätzlich beschreiben diese beiden Schritte den Prozess einer Brennstoffzelle, deren Grundprinzip seit 1839 bekannt ist.<sup>[21]</sup> Brennstoffzellen sind die logische Schlussfolgerung der Speicherung von regenerativen Energien in Form von chemischen Bindungen, in denen die stark exotherme Knallgasreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff kontrolliert und langsam abläuft und so die gespeicherte Energie wieder zur Verfügung stellt. Der Ursprung der Brennstoffzelle geht auf SIR WILLIAM R. GROVE zurück, welcher im Jahr 1839 das Prinzip einer galvanischen Gasbatterie veröffentlichte.<sup>[22]</sup> Grundsätzlich besteht diese aus drei Komponenten, der Anode, der Kathode und einem ionenleitenden Elektrolyten (bzw. einer Membran) (**Abbildung 2**). Der Teilprozess der Sauerstoffreduktion erfolgt am Beispiel einer Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) an der Kathodenoberfläche, indem molekularer Sauerstoff  $\text{O}_2$  zunächst dissoziiert und mit vier Elektronen zu zwei Oxidionen  $\text{O}^{2-}$  reduziert wird. Die an der Anode gebildeten Protonen gelangen durch Diffusion zur Kathode, an der schließlich die Vereinigung mit den Oxidionen und der einhergehenden Bildung von Wasser stattfindet. Durch den Entzug der Elektronen bei der Bildung von  $\text{O}_2$  entsteht ein Elektronenmangel an der Kathode, was den Stromfluss zwischen den Elektroden ermöglicht.



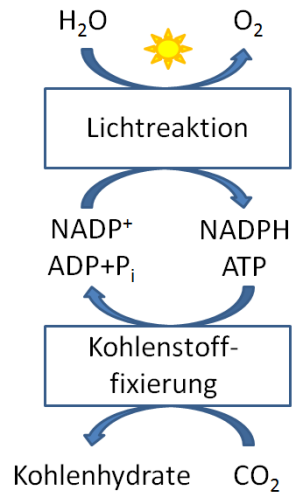
**Abbildung 2: Schema einer Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC).<sup>[23]</sup>**

So schließt sich das Schema der Energiespeicherung über die zwei Teilprozesse der Wasserspaltung und den zwei Teilprozessen der Wasserbildung ab. Da bei diesem Prozess keine klimaschädlichen Abfallprodukte produziert werden, erweist sich dieser Prozess als ideal für die Speicherung von regenerativen Energien. Lediglich Sauerstoff und Wasser werden in diesem Prozess quasi als Abfallprodukte angesehen.

## 1.3 Grundlagen der Wasseroxidation

### 1.3.1 Natürliche Photosynthese

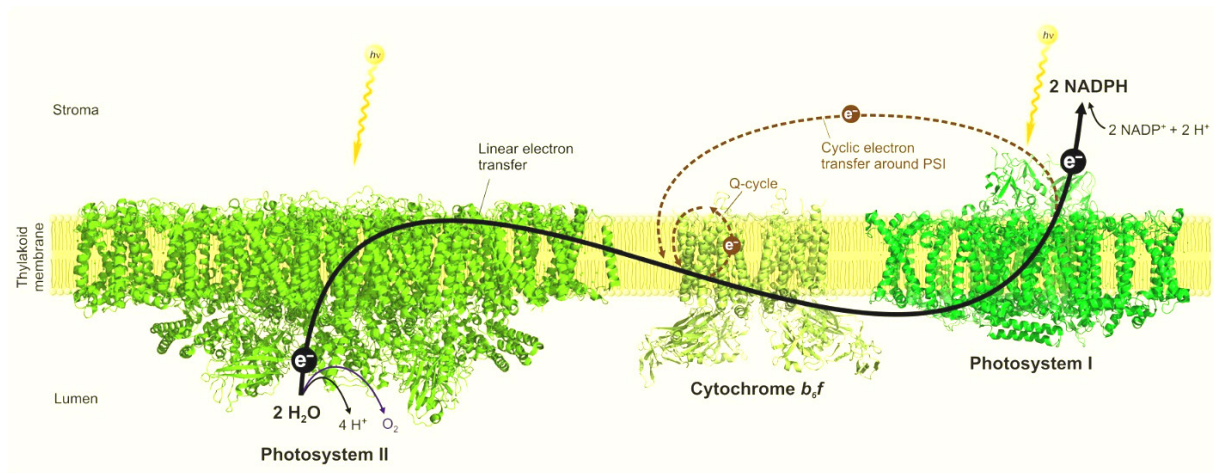
Wasser ist das häufigste Molekül auf unserem Planeten, seine Stabilität ist durch seine Bildungsenthalpie von rund 286 kJ/mol gegeben.<sup>[24]</sup> Für die Spaltung von Wasser ist ein dementsprechend hoher Energieaufwand nötig, der entweder durch eine hohe Temperatur oder eine hohe Spannung (im Fall einer elektrochemischen Spaltung) aufgebracht werden kann. Eine Alternative, um diese hohe Energiebarriere zu überwinden, demonstriert uns die Natur, welche in der Lage ist, Wasser photokatalytisch zu spalten. Bei der Wasserspaltung handelt es sich um einen Teilprozess der Photosynthese, in der das Sonnenlicht genutzt wird, um aus  $\text{CO}_2$  und Wasser, Sauerstoff und Kohlenhydrate zu erzeugen. Die Photosynthese in Pflanzen findet in den Chloroplasten statt und der wichtigste Teil dieser Chloroplasten sind die Thylakoiden, da in der Thylakoidmembran die photosynthetische Lichtreaktion und die Bildung von  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  abläuft.



**Abbildung 3: Schema der Photosynthese, mit Aufteilung in Lichtreaktion und Kohlenstofffixierung.**

Der Prozess der Photosynthese besteht somit aus zwei Teilen, die Lichtreaktion bei der Wasser zu molekularem Sauerstoff (unter Freisetzung von Protonen und Elektronen) oxidiert wird, sowie der Dunkelreaktion für die  $\text{CO}_2$ -Fixierung (**Abbildung 3**). Innerhalb der Lichtreaktion werden die gebildeten Protonen- und Elektronen-Äquivalente zur Energiegewinnung bzw. -speicherung in der Pflanze im Photosystem I genutzt. Dort werden sie zur Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) verwendet und durch die Reduktion von NADP zu  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  „gebunden“. Der zweite Teil der Photosynthese umfasst die Dunkelreaktion für die Fixierung von  $\text{CO}_2$  in Form von Kohlenhydraten, bei der im Calvin-Zyklus mit Hilfe des gebildeten  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  und  $\text{CO}_2$  Glucose gebildet wird. Das  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  dient in dieser Reaktion als Reduktionsmittel, wobei auf diesen Teilprozess hier nicht weiter eingegangen werden soll. Weitere Informationen zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung sind in Lehrbüchern zu finden<sup>[25]</sup>.

Für die Lichtreaktion werden Lichtsammelpigmente benötigt, welche in der Thylakoidmembran als Proteine eingelagert sind (**Abbildung 4**). Diese Proteine bilden das Photosystem I und II, die räumlich durch das Cytochrom  $\text{b}_6\text{f}$  getrennt sind. Beide Proteine sind durch Lichtanregung in der Lage das benötigte elektrochemische Potential aufzubauen, um mit Hilfe der ATP-Synthase den Energieträger ATP und mit Hilfe der NADP-Reduktase das Molekül  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  zu erzeugen.



**Abbildung 4: Übersicht der Photosysteme I und II innerhalb der Thylakoidmembran, getrennt durch das Cytochrom  $b_6f$ .**<sup>[26]</sup>

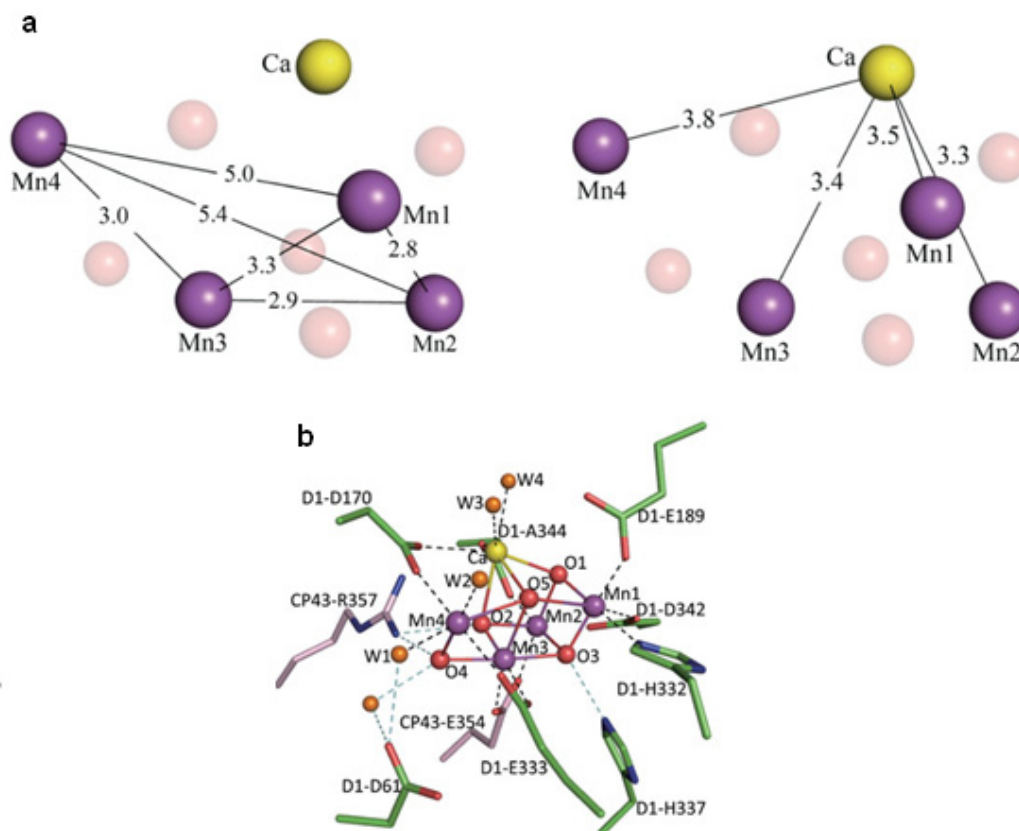
Für die Wasseroxidation ist das Photosystem II wichtig, welches unter anderem aus Lichtsammelpigmenten (bestehend aus Chlorophyll  $\alpha$ -Molekülen, sowie  $\beta$ -Carotin Molekülen) und einem sauerstoffbildenden Komplex (OEC) besteht. Über verschiedene Lichtsammelkomplexe wird ein spezielles Paar („special pair“) aus zwei Chlorophyll  $\alpha$ -Molekülen, welche sehr dicht beieinander liegen, in einen angeregten Zustand versetzt.<sup>[27]</sup> Jedes dieser Chlorophyll  $\alpha$ -Moleküle hat ein eigenes Absorptionsmaximum, doch durch die räumliche Nähe wird ihr energetischer Zustand abgesenkt, was ein Absorptionsmaximum bei 680 nm hervorruft; aus diesem Grund wird es auch P680 (Pigment 680 nm) genannt. Nach der Anregung und dem initiierten Ladungstransfer erfolgt die Oxidation zum  $\text{P680}^+$ . Die anschließende Reduktion zum Grundzustand wird durch einen Elektronentransfer von einem  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Cluster (dem OEC) erreicht. Nach der Akkumulation von vier Oxidations-Äquivalenten im OEC erfolgt dort die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff.

Bei der Betrachtung des Photosystems II, in dem die Wasseroxidation stattfindet, liegt das Augenmerk also auf dem OEC. Dieser bildet das aktive Zentrum und dient für die Entwicklung von Wasseroxidationskatalysatoren als Vorbild und soll im Folgenden intensiver betrachtet werden.

### 1.3.2 Die Wasseroxidation am OEC

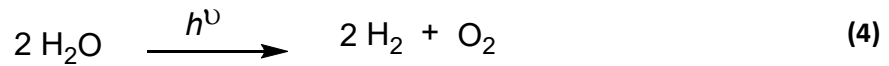
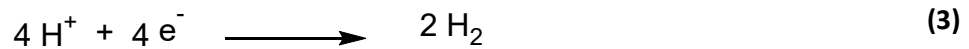
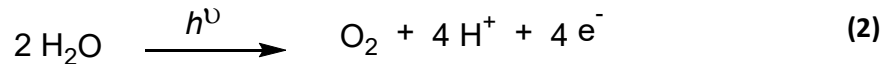
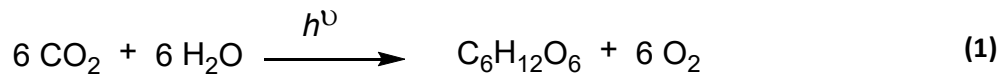
Den wichtigsten Schritt während der katalytischen Wasseroxidation in der Photosynthese übernimmt der OEC, bestehend aus einem Ca-Ion, vier Mn-Ionen und fünf bis sechs O-Atomen in einer Aminosäureumgebung. Drei der Mn-Ionen, das Ca-Ion, sowie vier O-Atome sind in einer Kubus-Form angeordnet, während ein Mn-Ion über ein bzw. zwei O-Atome mit dem Kubus verbunden ist. Die genaue Geometrie der Atome zueinander sowie deren Oxidationsstufen sind aber immer noch nicht vollständig geklärt und Thema zahlreicher Forschungsarbeiten. Im Jahr 2015 wurde mit einer

Auflösung von 1,95 Å die bisher beste kristallographisch erfasste Struktur des OEC von SUGA *et al.* publiziert (**Abbildung 5**).<sup>[28]</sup> Die Aufnahme wurde mittels Femtosekunden-Röntgenspektroskopie und eines Röntgenlicht-Freien-Elektronen-Lasers (XFEL) durchgeführt. Da diese Methode nahezu frei von Strahlungsschäden ist, ist sie eine sehr zuverlässige Aufnahme des OECs. Frühere Untersuchungen mit EXAFS führten oft zu Strahlungsschäden am Komplex selbst und somit zu Messungenauigkeiten. Die Struktur wird auch maßgeblich von den äußeren Proteinresten beeinflusst, welche koordinativ mit den Mn-Ionen wechselwirken, was **Abbildung 5 b** widerspiegelt.



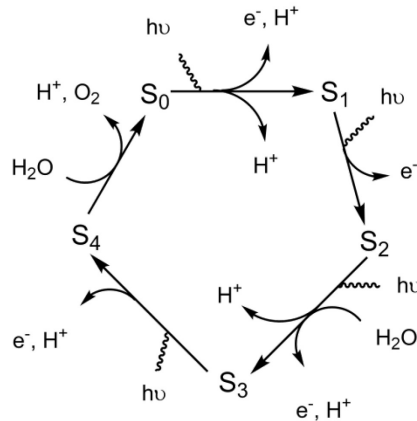
**Abbildung 5: Struktur des  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Clusters mit einer Auflösung von 1.9 Å, (a) Abstände der Manganatome zueinander und zum Ca Atom in Å, (b) Ligandenumfeld.**<sup>[28]</sup>

Am OEC findet die eigentliche Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff statt. Dafür muss der OEC zuvor schrittweise vierfach oxidiert werden, um in einem Schritt die frei werdenden Elektronen aus zwei Molekülen Wasser aufzunehmen (**Gleichung 2**).



Die Oxidation des OECs erfolgt (in höheren Pflanzen) durch einen Elektronentransfer auf das Pigment P680, welches vorher von einem Lichtsammelkomplex (Light-harvesting complex, LHC) in den angeregten Zustand P680\* überführt wurde. Durch die Abgabe eines Elektrons bildet sich aus dem P680\* ein kationisches Radikal P680<sup>+</sup>, welches vom OEC anschließend wieder reduziert wird, dadurch erfolgt die erste Oxidation des OECs. Dieser Prozess findet anschließend mehrfach statt, bis insgesamt vier Elektronen übertragen wurden. Da es sich bei der Anregung mit Licht um eine Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion zum P680 handelt, kann bei der Absorption eines Photons der OEC auch nur einfach oxidiert werden. Bewiesen wurde dies durch JOLIOT *et al.*, welche Algenzellen mit Lichtblitzen angeregt haben und dabei die Sauerstoffentwicklung beobachteten.<sup>[29]</sup> Nach der Absorption eines Lichtblitzes konnte nur eine geringe Menge an Sauerstoff detektiert werden. Nach der vierten Anregung wurde die Sauerstoffentwicklung maximal. Daraus lässt sich ableiten, dass der OEC schrittweise vierfach oxidiert werden muss, um anschließend in einem Schritt die Wasseroxidation zu bewerkstelligen. Kok *et al.* postulierten die Möglichkeit einer schrittweisen Oxidation der Manganatome im OEC zuerst<sup>[30]</sup> und daher trägt dieser Mechanismus auch den Namen Kok-Zyklus (**Abbildung 6**). Mangan kommt in der Natur hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II, +III, +IV und +V vor und ist im OEC von mehreren Aminosäureresten unterschiedlich koordiniert. Der Kok-Zyklus beschreibt nun die Oxidation der Manganatome im OEC während der einzelnen Oxidationsschritte.



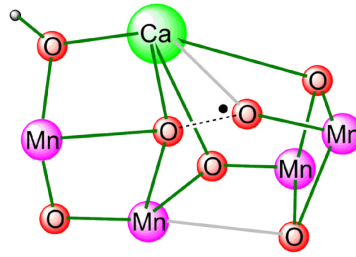


**Abbildung 6: Kok-Zyklus.**

Es wird von vier angeregten Zuständen  $S_0$  -  $S_4$  für die schrittweise Oxidation der Manganatome ausgegangen. Der hier vorgestellte Reaktionsmechanismus ist noch nicht vollständig entschlüsselt, jedoch wurden mehrere Aspekte durch experimentelle Arbeiten bestätigt und es konnte so ein guter Einblick in die Funktionsweise des OECs gewonnen werden.



Als  $S_0$ -Zustand wird der Grundzustand des OECs bezeichnet, wobei noch diskutiert wird, ob es sich dabei um einen  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zustand oder doch wahrscheinlich eher um den  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zustand handelt, wobei für letzteren in den letzten Jahren mehr Beweise gefunden wurden.<sup>[31]</sup> In beiden Fällen findet aber nach dreifacher Oxidation eine Bildung eines  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zustandes im OEC statt.<sup>[32]</sup> Bei der letzte Oxidation würde man eine  $\text{Mn(V)}$ -Spezies erwarten, wahrscheinlicher ist jedoch, dass alle Manganatome die Oxidationsstufe +IV behalten<sup>[33]</sup> und es zur Bildung eines Mangan(IV)-oxylradikals ( $\text{Mn-O}^\cdot$ ) kommt. Dieses  $\text{Mn(IV)}$ -oxylradikal greift dann sehr wahrscheinlich ein verbrückendes Sauerstoffatom an, welches zwischen Mangan und Calcium eingelagert ist (**Abbildung 7** nach SIEGBAHN).<sup>[34]</sup> Die Existenz dieses Oxlradikals ließ sich bislang nicht belegen und wurde nur auf Basis von theoretischen Berechnungen erwartet.<sup>[35]</sup> Somit sind alle vier Manganatome des OECs in die Oxidation von Wasser involviert. Der letzte Schritt des Kok-Zyklus ist der Wechsel des höchst oxidierten Zustands  $S_4$  zu  $S_0$ , bei dem molekularer Sauerstoff gebildet wird. Dieser Schritt geschieht sehr schnell und ist damit nur schwer zu untersuchen.<sup>[36]</sup>



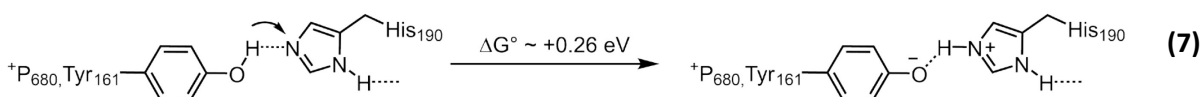
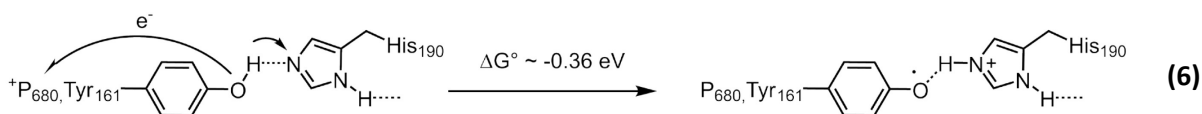
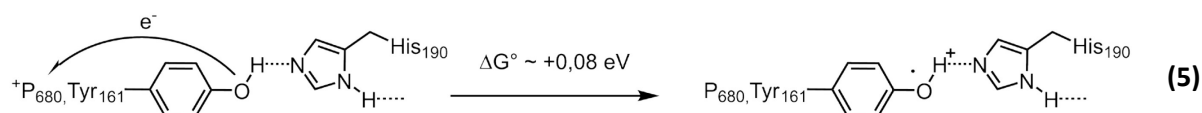
**Abbildung 7: schematischer Aufbau des OEC im Zustand S4 vor der Ausbildung der O-O-Bindung.**<sup>[34]</sup>

Um das elektrochemische Potential während der Wasseroxidation niedrig zu halten, müssen alle gebildeten vier Elektronen nahezu gleichzeitig übertragen werden. Dies erreicht die Natur mit der Struktur und Geometrie des OECs, denn drei Manganatome und vier Sauerstoffatome liegen in kubischer Anordnung sehr dicht beieinander. In **Abbildung 5** ist zu erkennen, dass ein zusätzliches Calciumatom im Cluster eingelagert ist, von dem man bisher nur weiß, dass es einen positiven Einfluss auf die Wasseroxidation hat. Wird dieses entfernt, findet keine Wasseroxidation mehr statt.<sup>[37]</sup> Der entstandene Sauerstoff findet in den höheren Pflanzen keine direkte Anwendung und wird quasi als Abfallprodukt freigesetzt, was uns als Menschen das Atmen, sowie dem Leben auf unserem Planeten die Existenz ermöglicht.

In den folgenden Schritten nach der Elektronenabgabe aus dem P680\* wird jedes Elektron über mehrere Prozesse weiter transportiert, um für die Reduktion von  $\text{NADP}^+$  und zur Bildung von ATP verwendet zu werden. Mit den gebildeten Reduktionsäquivalenten erfolgt anschließend im Calvin-Zyklus die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zur Energiespeicherung, worauf aber an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.<sup>[38]</sup>

### 1.3.3 Protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET) bei der Wasseroxidation

Im Photosystem II werden erst vier Oxidations-Äquivalente gespeichert bevor es zur Bildung von molekularem Sauerstoff am sauerstoffbildenden Zentrum kommt. Durch die fast gleichzeitige Übertragung der Protonen und Elektronen, wie es der Kok-Zyklus beschreibt, wird die Bildung von hochenergetischen Intermediaten vermieden, die durch eine sequenzielle Übertragung gebildet werden könnten. Bei der Oxidation von Wasser wäre das zum Beispiel die Bildung des Hydroxylradikals und des Hydroperoxidradikals. Die Bildung dieser hochenergetischen Intermediate wird umgangen, indem ein protonengekoppelter-Elektronentransfer (PCET) stattfindet. Innerhalb der Photosynthese findet die Elektronenübertragung (ET) ausgehend von einem Tyrosinrest  $\text{Tyr}_{161}$  auf das  $\text{P680}^+$  statt, und eine zeitgleiche Übertragung eines Protons (PT) auf den Histidinrest  $\text{His}_{190}$  erfolgt.



Die **Gleichungen 5 - 7** veranschaulichen die energetischen Vorteile des PCET-Mechanismus gegenüber den einzelnen ET- und PT-Prozessen.<sup>[39]</sup> Dabei beschreiben die **Gleichungen 5 und 7** den Elektronen- bzw. Protonentransfer und der dazugehörigen benötigten  $\Delta G$ -Differenz. Dabei wird deutlich, dass durch eine gleichzeitige Übertragung von einem Proton und einem Elektron, das Potential drastisch abnimmt (**Gleichung 6**). Der Grund dafür liegt in der Vermeidung energiereicher Zwischenstufen, wie z. B. Strukturen mit nahe beieinander gelegenen Ladungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten stark herabsetzen können. Daher ist ein weiteres Thema aktueller Forschung, den PCET-Mechanismus näher zu untersuchen und in der praktischen Anwendung für viele Modellkomplexen zu testen und auszunutzen.

### 1.3.4 Oxidationsmittel

Für die homogene Wasseroxidationskatalyse werden lediglich ein Oxidationsmittel, Wasser und der eigentliche Wasseroxidationskatalysator (WOC) benötigt. Hierbei wird quasi nur der erste Teil der natürlichen Photosynthese nachgeahmt. Um diesen Prozess im Modellsystem im Labor nachzuempfinden, ist es unabdingbar, dass für die Teilreaktion der Sauerstoffgenerierung (**Gleichung 8**) ein geeignetes Oxidationsmittel verwendet wird.



In früheren Wasseroxidationsexperimenten hat sich das wasserlösliche Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) bewährt, da es ein starkes Oxidationsmittel ist (Standardpotential von 1,61 V gegen NHE bei pH = 0, **Gleichung 9**), welches hohe Oxidationsstufen am Wasseroxidationskatalysator zugänglich macht.



Ein großer Nachteil von Ce(IV)-ammoniumnitrat ist jedoch, dass es nur im stark sauren pH-Bereich stabil ist, da mit steigendem pH-Wert Ce(IV) hydrolysiert und die Bildung von  $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OH}]^{3+}$  gefördert wird. Dieser hydrolysierte Komplex bildet Aggregate, welche nicht wasserlöslich sind und für die Wasseroxidation nicht mehr zur Verfügung stehen.<sup>[40]</sup> Daher wird häufig die katalytische Aktivität von WOCs im stark sauren Milieu (pH = 1) untersucht, um die Stabilität des Ce(IV)-Oxidationsmittels zu gewährleisten.

Alternativ kann Ruthenium(III)-trisbipyridin ( $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ) (bpy = 2,2'-Bipyridin) als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel eingesetzt werden. Es hat zwar den Nachteil, dass das Oxidationspotential von 1,21 V vs. NHE deutlich unter dem des CAN liegt, jedoch kann er bis pH = 4 eingesetzt werden und ist zudem sehr gut untersucht. Des Weiteren lässt sich die Oxidation gut mittels der UV-Vis-Spektroskopie, aufgrund der verschiedenen Absorptionsbanden der entsprechenden Ru(II)- oder Ru(III)-Komplexe während der Katalyse, verfolgen. Die hohen Kosten, geringe Stabilität und das niedrige Oxidationspotential (welches für viele WOCs nicht ausreichend ist) sorgen jedoch dafür, dass  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  selten eingesetzt wird.

Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ist ebenfalls ein sehr gutes Oxidationsmittel mit einem sehr hohen Oxidationspotential von 2,00 V vs. NHE und einer hohen Stabilität in Lösung. In Kombination mit einem durch Licht angeregten  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Moleküls bilden sich ein Sulfatradikal,  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  und Sulfat, wobei das Sulfatradikal sogar ein Potential von ungefähr 2,40 V vs. NHE aufweist. Sowohl das Sulfatradikal selbst als auch das gebildete  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  können die Elektronen für die Wasseroxidation vom WOC aufnehmen. Bedingt durch das hohe Oxidationspotential und den radikalischen Charakters einiger Zwischenstufen sind allerdings Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen und treten in der Tat vermehrt auf.

Natriumperiodat ( $\text{NaIO}_3$ ) dient als Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel und mit einem Oxidationspotential von 1,60 V vs. NHE liegt es in einem guten Bereich, um für die Wasseroxidation eingesetzt zu werden. Seine höchste Stabilität liegt zwischen den pH-Werten 2 und 7,5 und eignet sich damit auch für Untersuchungen in neutralen pH-Bereichen. Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass bei der Verwendung von  $\text{NaIO}_3$  auch Sauerstoff aus dem Oxidationsmittel selbst generiert werden kann. Dieser Ursprung des gebildeten Sauerstoffs muss daher zusätzlich erfasst werden.

### 1.3.5 Umsatzzahl (TON) und Umsatzgeschwindigkeit (TOF)

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt meist über die Umsatzzahl (TON: turnover number) und beschreibt die Anzahl der Reaktionszyklen bei dem der Katalysator nach der Reaktion regeneriert und im Ausgangszustand vorliegt.

TON berechnet sich aus:

$$TON = \frac{n_{Produkt}}{n_{Katalysator}} \quad (10)$$

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit bietet die Umsatzgeschwindigkeit, diese gibt die Anzahl der Katalysezyklen pro Zeiteinheit an. Für die meisten industriellen Einsätze sollte dieser Wert zwischen  $10^{-2} - 10^2 \text{ s}^{-1}$  liegen.

TOF berechnet sich aus:

$$TOF = \frac{n_{Produkt}}{n_{Katalysator} \cdot Zeit} \quad (11)$$

### 1.3.6 Modellkomplexe für die katalytische Wasseroxidation

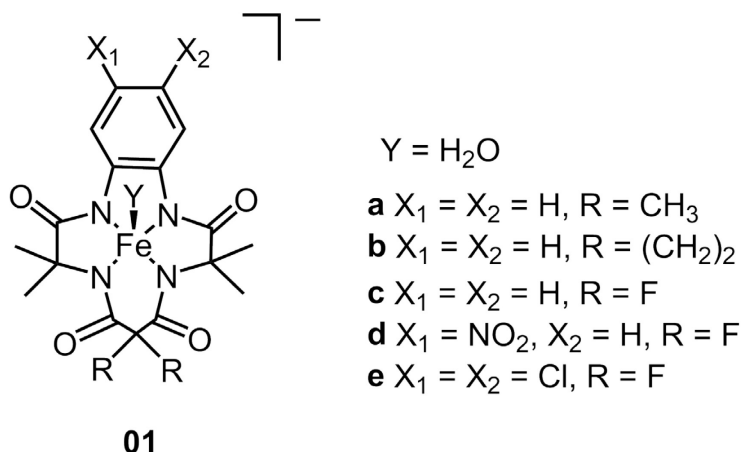
Bei der Entwicklung von Katalysatoren zur Wasseroxidation ließ man sich in ersten Arbeiten von der Natur inspirieren und es wurden Systeme entwickelt, die möglichst nah an der Struktur des OECs liegen. Dazu wurden Komplexe auf Basis von Mangan, aber auch anderer 3d-Metalle als Zentralatom dargestellt und diese auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Die manganbasierten Modellsysteme lagen in ihren Umsatzzahlen jedoch noch weit hinter den Umsatzzahlen des OECs zurück, welcher eine TON von 600.000 erreichen kann.<sup>[41]</sup> Ein Vertreter dieser Mangankomplexe ist in  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{tpy})(\text{OH}_2)]$  (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin), welcher von den Gruppen CRABTREE und BRUDVIG synthetisiert wurde.<sup>[42]</sup> Dies war der erste Katalysator für eine chemische Wasseroxidation basierend auf Mangan als Zentralatom. Als Oxidationsmittel wurde  $\text{NaClO}_4$  eingesetzt (pH = 8,60), wobei eine gesamt TON von 4 erreicht werden konnte. Seit dem her wurde eine Vielzahl von Mono und Dinuklearen Mangankomplexe für die Wasseroxidation entwickelt, jedoch mit eingeschränkter katalytischer Aktivität.<sup>[43]</sup>

Die ersten jemals verwendeten Wasseroxidationskatalysatoren stellten bereits in den späten 70er Jahren gelöste, rein anorganische Cobaltsalze dar.<sup>[44]</sup> Jedoch war deren katalytische Reaktion sehr langsam und bei der Zugabe größerer Mengen an  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  als Oxidationsmittel sank die

Sauerstoffentwicklung drastisch. Ein großes Problem war die schnelle Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies und die Bildung von heterogenen Partikeln in Form von Cobaltoxiden/hydroxiden ( $\text{CoO}_x$ ). Seitdem wurden nur noch wenige homogene Katalysatorsysteme auf Basis von Cobalt entwickelt. Eines der wenigen Beispiele beschrieb HILL *et al.* und stellte im Jahr 2009 den bis dahin effektivsten homogenen Cobaltkatalysator (Cobalt-Polyoxometalat-Komplex Co-POM) mit einer TON > 1000 nach drei Minuten bei einem pH-Wert von 8,0 vor.<sup>[45]</sup>  $^{31}\text{P}$ -NMR und UV-Vis-Experimente zeigten keine Veränderungen der Struktur des POM und bestätigten die Stabilität des Katalysators.

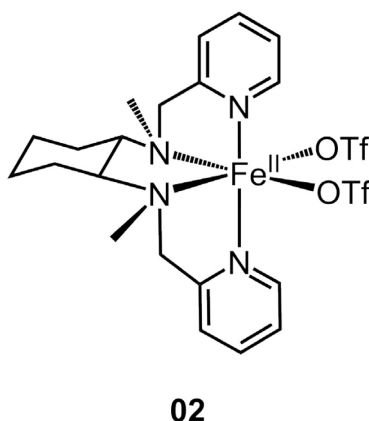
Nickel sollte sich als günstiges 3d-Metall ebenfalls für die Wasseroxidationskatalyse eignen, doch für sehr lange Zeit gab es keinen homogenen Katalysator mit Nickel als Zentralatom. Lediglich Nickel enthaltende Oxidfilme wurden publiziert<sup>[46]</sup>, welche auf Indium-Zinn-Oxid- (ITO) oder Fluor-dotierte-Zinn-Oxid-(FTO)Oberflächen aufgebracht wurden und katalytisch aktiv waren. Erst im Jahr 2014 konnte der erste homogene nickelbasierte Wasseroxidationskatalysator von Lu *et al.* vorgestellt werden.  $[\text{Ni}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}^1$ =meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) ist bei neutralem pH-Wert und niedriger Überspannung in der Lage elektrokatalytisch Wasser zu oxidieren.<sup>[12b]</sup> Auch wenn dieser Katalysator (TON: ca. 15) noch nicht an die Umsatzzahlen bestehender etablierter Rutheniumkatalysatoren heranreicht (welche im Folgenden besprochen werden), setzt dieser Katalysator doch einen guten Ansatzpunkt für zukünftige Forschungen, da Nickel nicht zu den seltenen Elementen auf der Erde gehört und damit leicht verfügbar ist.

Eisen gehört ebenfalls zu den Elementen, welche im ausreichenden Maßstab auf der Erde zur Verfügung stehen und bildete in den letzten Jahren die Grundlage für zahlreiche Wasseroxidationskatalysatoren. Zu Beginn sei darauf hingewiesen, dass die bisher charakterisierten eisenbasierten Wasseroxidationskatalysatoren in ihrer Stabilität und Effizienz nicht an Katalysatorsysteme mit Ruthenium als Zentralatom herankommen. Trotzdem sind sie potentiell für eine Anwendung in der Wasserspaltung geeignet und können damit in der Zukunft einen Beitrag für eine nachhaltige Energiespeicherung leisten. Einige dieser eisenbasierten Wasseroxidationskatalysatoren werden im Folgenden genauer betrachtet.



**Abbildung 8: Die Klasse der Eisen(III)-tetraamido makrozyklischer Liganden-Komplexe.**

Ein viel versprechendes Beispiel ist eine Reihe Eisen(III)-tetraamido makrozyklischer Liganden-Komplexe (Fe<sup>III</sup>-TAML), (**Abbildung 8**) welche sowohl in der Lage sind, molekularen Sauerstoff, sowie Peroxide zu aktivieren,<sup>[47]</sup> als auch Wasser zu oxidieren.<sup>[48]</sup> Im Jahr 2010 konnten BERNHARD *et al.* erstmals mithilfe dieses Katalysortyps effiziente WOCs vorstellen.<sup>[11c]</sup> Sie verwendeten dafür das bekannte CAN als Oxidationsmittel bei einem pH-Wert von 0,7. Dabei zeigten sich große Unterschiede in der Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ligandenstruktur (in **Abbildung 8**). So zeigte der Komplex mit X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = H und R = CH<sub>3</sub> keine, jedoch der Komplex mit X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = Cl und R = F die höchste katalytische Aktivität mit einer TOF = 4680 h<sup>-1</sup> (TON = 16). Die Gruppe um COSTA konnte wenig später den ersten Eisenkatalysator (**Abbildung 9**) publizieren, welcher die TON von 1000 überschritt<sup>[49]</sup>.

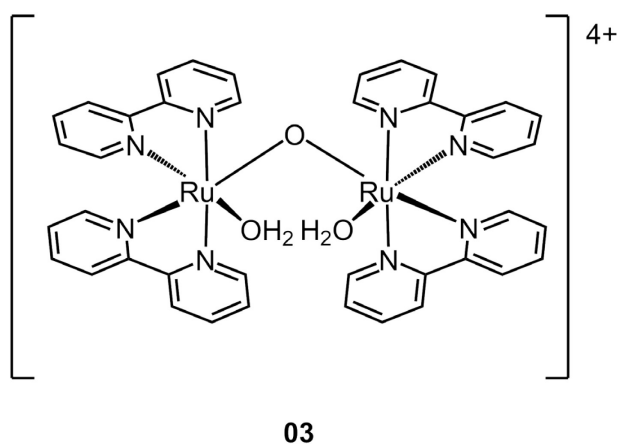


**Abbildung 9: Eisen(II)triflat-Komplex von COSTA *et al.***<sup>[49]</sup>

Mittels Isotopenmarkierungsexperimenten konnte bewiesen werden, dass der freigesetzte Sauerstoff aus einem Wassermolekül stammt und nicht aus dem verwendeten Oxidationsmittel. 2014 konnte die Gruppe um DHAR mittels UV-Vis Experimenten die Existenz einer Fe(V)=O Spezies an einem Fe-TAML-Liganden nachweisen: Sie verwendeten dazu den Photosensibilisator [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als Oxidationsmittel und boten damit die Grundlage für die Entwicklung weiterer WOCs<sup>[11e]</sup>. Der bisher schnellste eisenbasierte Katalysator  $[\text{Fe}(\text{TA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  wurde letztes Jahr von der Gruppe um ZHAN vorgestellt; dabei handelt es sich um einen Fe(III)-Komplex mit einem 1,4,7,10-Tetraazacyclodecan-Liganden (TA),<sup>[50]</sup> der eine TOF von rund  $65\text{ s}^{-1}$  aufweist. Doch trotz all dieser Erfolge fällt die katalytische Aktivität eisenbasierter Verbindungen immer noch deutlich geringer aus als die von bekannten Rutheniumsystemen.

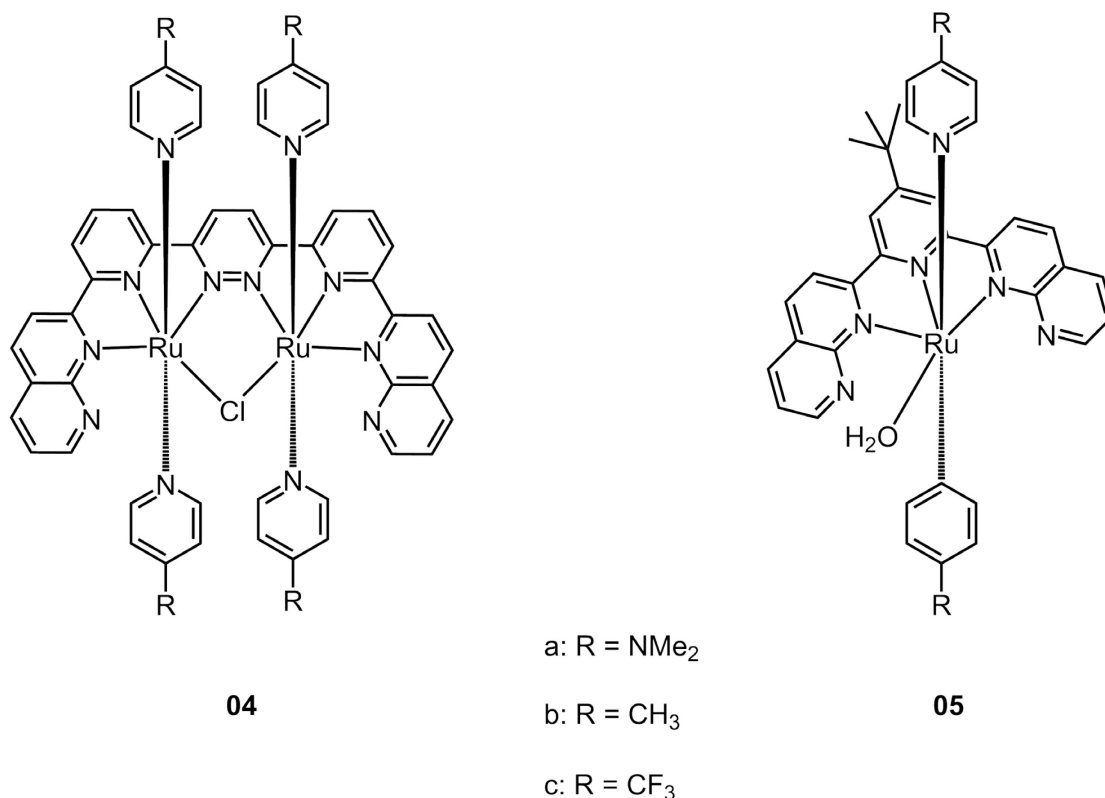
Die Klasse der rutheniumbasierten Wasseroxidationskatalysatoren ist diejenige, die bisher am besten untersucht wurde und auch die höchste katalytische Aktivität aufweist. Das sogenannte „Blue Dimer“ war der erste molekulare WOC, welcher bereits im Jahr 1982 von T. J. MEYER *et al.* charakterisiert wurde.<sup>[10a]</sup> Dieser Komplex besteht aus einem oxo-verbrückten Ruthenium(III)-Dimer mit jeweils zwei Bipyridin-Liganden  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}$  (**Abbildung 10**).



**Abbildung 10: Struktur des "Blue Dimer".**<sup>[10a]</sup>

Während der Katalyse wird dieser Komplex mit Hilfe von CAN chemisch oxidiert, wobei aus den beiden  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Metallzentren zwei  $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Einheiten gebildet werden. Diese hochvalenten Rutheniumzentren sind in der Lage die aus der Wasseroxidation frei werdenden vier Elektronen aufzunehmen und die O-O-Bindung aufzubauen. Wie genau der Aufbau der O-O-Bindung erfolgt, ist allerdings nicht abschließend geklärt.





**Abbildung 11: Mono- und dinukleare WOCs von THUMMEL et al.<sup>[51]</sup>**

Bei der Entwicklung von Wasseroxidationskatalysatoren auf Ruthenium-Basis lag der Schwerpunkt seit dem „Blue Dimer“ anfangs eher auf der Synthese von dinuklearen Komplexen, da man ursprünglich davon ausging, dass durch den Einsatz mehrkerniger Zentren die Aufnahme der vier Elektronen begünstigt wird und dadurch sehr hohe Oxidationsstufen des Rutheniums vermieden werden können. Andererseits sind mechanistische Studien an dinuklearen Komplexen deutlich schwieriger durchzuführen als an mononuklearen Verbindungen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Ansätze für mononukleare WOCs entwickelt und vorgestellt. Das erste Beispiel ist in **Abbildung 11** (Verbindung **05**) dargestellt und wurde von der Gruppe THUMMEL et al. 2005 synthetisiert.<sup>[51]</sup> Auch wenn dieser Komplex noch nicht an die Umsatzzahlen des dinuklearen Systems (Verbindung **04**, **Abbildung 11**) heranreicht (**Tabelle 1**), zeigten die Ergebnisse doch deutlich, dass keine mehrkernigen Zentren von Nöten sind (**Tabelle 1**).

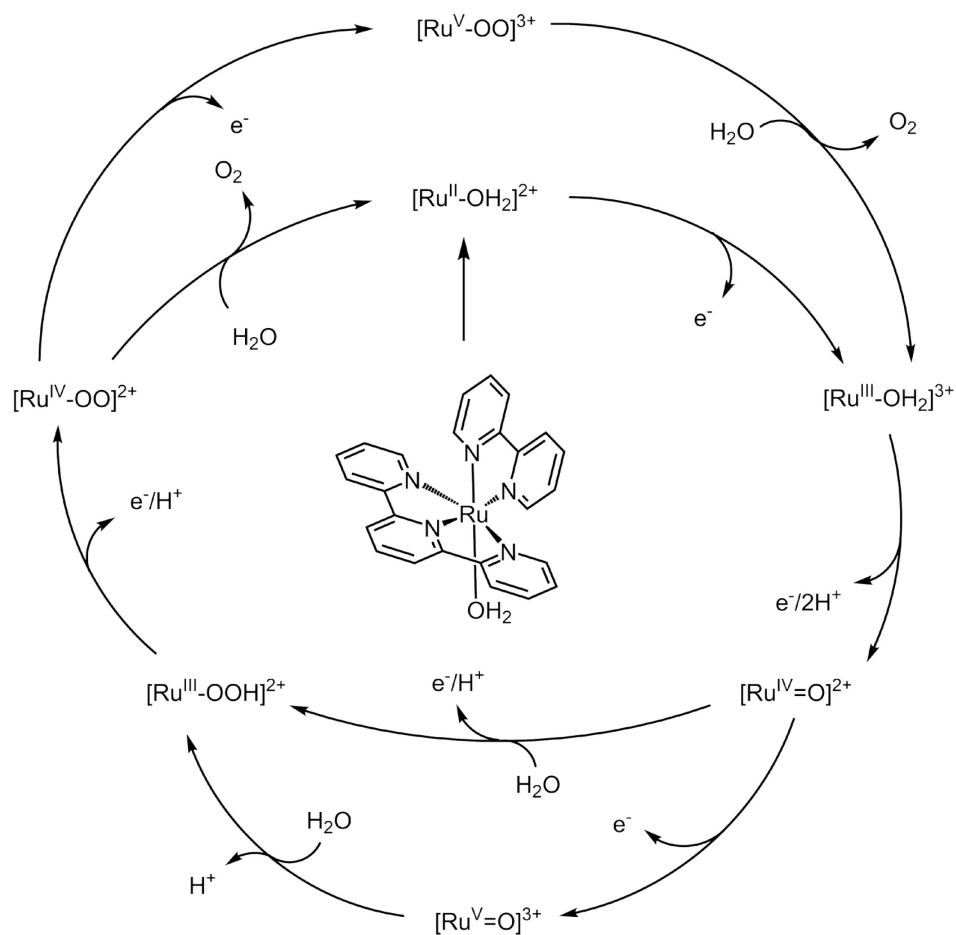
**Tabelle 1: Umsatzzahlen für die Komplexe 04 und 05 aus **Abbildung 11**.<sup>[51]</sup>**

Komplex	TON	Komplex	TON
<b>04a</b>	210	<b>05a</b>	50
<b>04b</b>	3200	<b>05b</b>	580
<b>04c</b>	100	<b>05c</b>	70

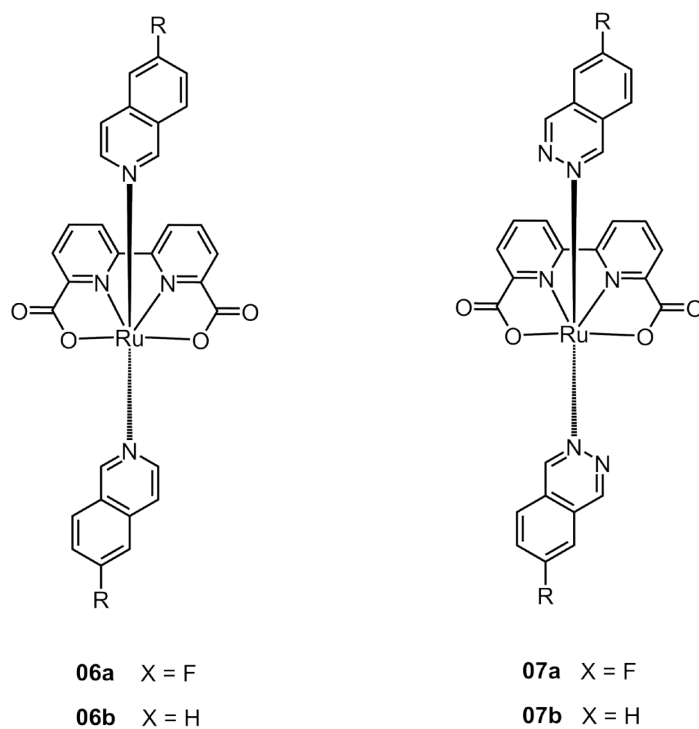
Analog zu diesem ersten mononuklearen Ruthenium-Komplex wurden in den folgenden Jahren weitere Komplexe vorgestellt, die deutlich bessere Umsatzzahlen aufwiesen. Unter anderem wurde 2008 auch der Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  von der Gruppe um T. J. MEYER entwickelt.<sup>[52]</sup> Dieser Komplex ist nicht der stabilste oder aktivste mononukleare Ruthenium-Katalysator, doch aufgrund seiner simplen Struktur ist er einfach zu synthetisieren und wurde dadurch sehr intensiv untersucht.<sup>[52-53]</sup>

In **Abbildung 12** ist ein möglicher Mechanismus für die Wasseroxidation am  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Katalysator dargestellt. Ausgehend vom  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Aqua-Komplex erfolgt der erste Oxidationsschritt zu einem  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Aqua-Komplex bzw. in einem PCET-Prozess zu einem  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Hydroxo-Komplex. Anschließend findet die zweite Oxidation durch einen erneuten PCET-Prozess, unter Bildung einer  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Oxo-Spezies statt. Es wird davon ausgegangen, dass die folgende Oxidation in der Bildung eines hoch-valenten  $\text{Ru}^{\text{V}}$ -Oxo-Komplex resultiert, welcher sehr schnell von einem Wassermolekül nukleophil angegriffen wird, um die entsprechende  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Hydroperoxid-Spezies zu bilden. Im letzten Oxidationsschritt wird die Hydroperoxid-Spezies zusätzlich deprotoniert, was zur Freisetzung des molekularen Sauerstoffs führt. Die freie Koordinationsstelle wird dann von einem neuen Wassermolekül besetzt und liefert die Ausgangsverbindung  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ . Der Mechanismus bei dieser Katalyse ist jedoch noch nicht bis ins Detail entschlüsselt und somit sind auch die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte noch nicht eindeutig bekannt. Vermutlich stellen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte dieser Wasseroxidation die Bildung hochvalenter Ruthenium-Spezies wie  $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$ , bzw.  $[\text{Ru}^{\text{V}}-\text{OO}]$  dar. Es besteht sogar die Möglichkeit eines dinuklearen Mechanismus, bei dem zwei  $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Einheiten miteinander reagieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Vermutung nachgegangen, dass die Reaktion beschleunigt werden kann, wenn dem Katalysator eine Base hinzugegeben wird (intermolekular) und somit der Deprotonierungsschritt, der zur Bildung der  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}$ -Spezies führt, beschleunigt werden könnte.

Weitere Arbeitsgruppen versuchten durch Modifikation der Liganden mit unterschiedlichen Stickstoffdonor-, bzw. Sauerstoffdonor-Verbindungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse zu erhöhen. Einige Beispiele werden im folgenden Abschnitt beschrieben.



**Abbildung 12: Vorgeschlagener Mechanismus für die katalytische Wasseroxidation mit  $[Ru(bpy)(tpy)(OH_2)]^{2+}$ .** <sup>[54]</sup>



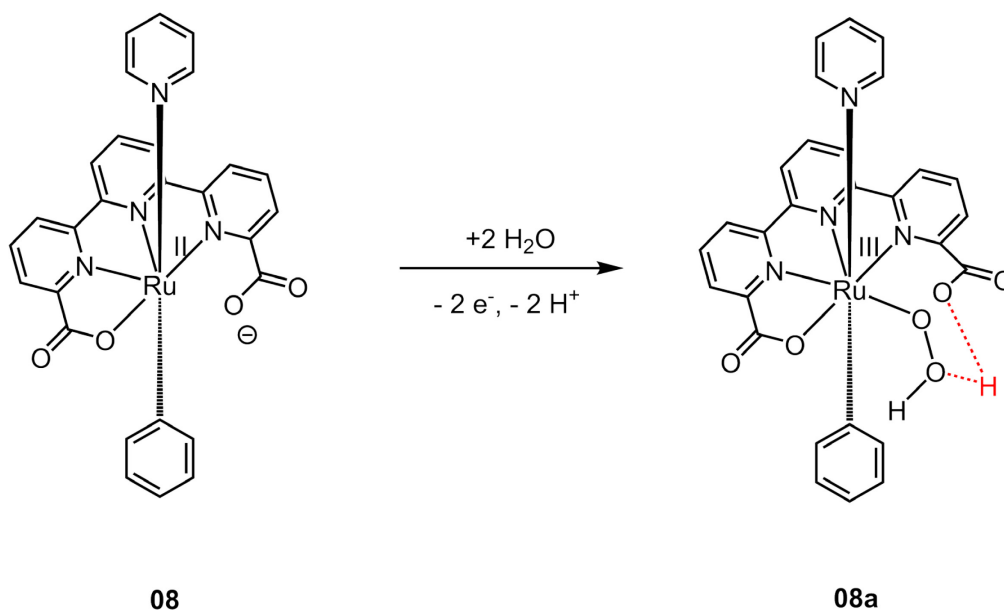
**Abbildung 13: Mononukleare Wasseroxidationskatalysatoren 06 und 07.**

Im Jahr 2014 wurden die Katalysatorsysteme **06** und **07** (**Abbildung 13**) von der Gruppe um SUN vorgestellt.<sup>[55]</sup> Bei diesen handelt es sich um die bisher effektivsten und schnellsten mononuklearen Ruthenium-Katalysatoren bei der Verwendung von CAN als Oxidationsmittel. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einbau eines fluorierten Liganden die katalytische Aktivität drastisch ansteigt (**Tabelle 2**), was laut den Autoren auf die hydrophoben Eigenschaften zurückzuführen ist. In späteren Untersuchungen vermutete man einen Mechanismus, der auf der Bildung eines dinuklearen Intermediats beruht und so die hohen Umsatzzahlen erklärt.

**Tabelle 2: TON und TOF der Komplexe 06 und 07, Reaktionsbedingungen: (u) 2 % TFE in Wasser, 0,365M Ce<sup>IV</sup>, 6,25·10<sup>-5</sup>M Kat., (p) 2 % TFE in Wasser, 0,365M Ce<sup>IV</sup>, 06a = 06b = 2,469·10<sup>-6</sup>M Kat. und 07a = 07b = 0,933·10<sup>-6</sup>M Kat.**<sup>[55]</sup>

Komplex	TOF (s <sup>-1</sup> ) <sup>u</sup>	TON <sup>p</sup>
<b>06a</b>	1000 ± 58	24000 ± 880
<b>06b</b>	780 ± 35	11300 ± 640
<b>07a</b>	380 ± 12	101000 ± 870
<b>07b</b>	530 ± 36	61300 ± 990

Für die Entwicklung zukünftiger Wasseroxidationskatalysatoren ist es von entscheidender Bedeutung, die Katalyse in einem neutralen pH-Bereich durchzuführen, denn es ist davon auszugehen, dass die mangelnde Stabilität einiger Komplexe auf die harschen Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von CAN und den damit verbundenen sehr niedrigen pH-Werten zurückzuführen ist. Die Gruppe um LLOBET stellte 2015 einen mononuklearen Rutheniumkatalysator ähnlich zu den Verbindungen von SUN in **Abbildung 13** vor, der unter neutralen und schwach basischen pH-Bedingungen aktiv ist (**Abbildung 14**).<sup>[56]</sup>



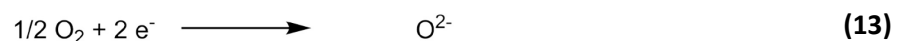
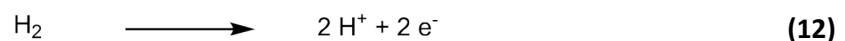
**Abbildung 14: Basenunterstützter Schritt der O-O-Bildung basierend auf DFT-Berechnungen.**<sup>[56]</sup>

In den Arbeiten von LLOBET *et al.* geht man bezüglich des Komplexes von einer basenassistenten Wasseroxidation aus. Bei den meisten mononuklearen Ruthenium-Komplexen ist die sechste Koordinationsstelle durch ein freies Wassermolekül besetzt, welches schrittweise oxidiert wird. Im Fall des Komplexes **08**  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tda}-\kappa\text{-N}^3\text{O})(\text{py})_2]^+$  (tda: [2,2':6',2''-terpyridin]-6,6''-dicarboxylat) (**Abbildung 14**), ist diese sechste Koordinationsstelle durch eine Carbonsäure-Gruppe abgesättigt. Man geht in diesem System davon aus, dass sich bei der Oxidation kurzfristig eine siebte Koordinationsstelle öffnet, welche von einem Hydroxydion besetzt werden kann. Über die freie Carbonsäure-Funktion ist dann die Stabilisierung der Hydroperoxidspezies möglich, wie in **Abbildung 14** veranschaulicht ist. In diesem Schritt findet auch der basenassistierte Schritt der Deprotonierung durch die freie Carbonsäure statt. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist bisher nur mittels DFT-Rechnungen bestätigt worden. Er besagt, dass die katalytische Aktivität im basischen Bereich zum einen durch den Deprotonierungsgrad der Carbonsäure-Gruppe und zum anderen durch den Angriff des Hydroxidions an die Metall-Oxo-Einheit zunehmen sollte. Diese These ließ sich experimentell bestätigen:<sup>[56]</sup> Mittels elektrochemischer Messungen und „foot-of-the-wave“-Analyse wurde eine beeindruckende TOF von  $8.000 \text{ s}^{-1}$  bei einem pH-Wert von 7 ermittelt, welche sogar weiter auf  $50.000 \text{ s}^{-1}$  gesteigert werden konnte, wenn der pH-Wert auf 10 angehoben wurde.

## 1.4 Grundlagen der Sauerstoffreduktion

### 1.4.1 Allgemeine Gedanken zur Sauerstoffreduktion

Es konnte im vorherigen Kapitel gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht elektrische Energie, welche aus regenerativen Energiequellen gewonnen werden kann, in Form von chemischer Bindungsenergie (z.B.  $H_2$ ) zu speichern. Um diese gespeicherte Energie zu einem späteren Zeitpunkt ortsunabhängig wieder frei zu setzen, bedarf es der Aktivierung von molekularem Sauerstoff an einer Kathode (**Gleichung 13**), welcher in reduzierter Form mit dem an der Anode aktiviertem Wasserstoff umgesetzt werden kann (**Gleichung 14**). In kommerziellen Anwendungen wird dieses Prinzip in Brennstoffzellen bereits umgesetzt. Während der Bereitstellung elektrischer Energie wird bei der Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff die gespeicherte (Bindungs-)Energie unter Bildung von Wasser freigesetzt (**Gleichung 15**).

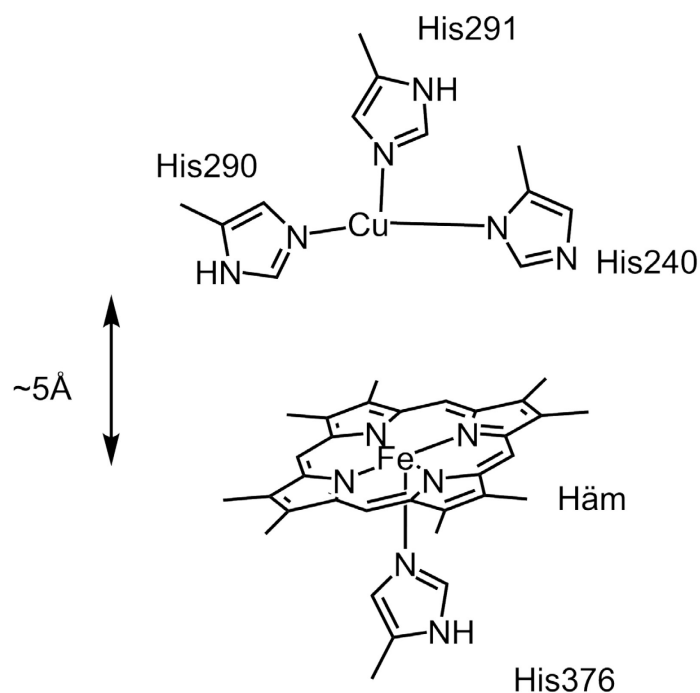


Da unter Standardbedingungen die Moleküle Sauerstoff und Wasserstoff unreaktiv sind, ist eine Aktivierungsenergie, z.B. in Form eines Funkens notwendig, um diese Gase zur Reaktion zu bringen (Knallgasreaktion). In einer Brennstoffzelle wird diese Reaktion kontrolliert vollzogen, um in einer quasi „kalten Verbrennung“ die gespeicherte Energie freizusetzen. Die verwendeten Brennstoffzellen unterteilen sich entsprechend ihrer Betriebstemperatur und dem verwendeten Elektrodenmaterial in unterschiedliche Klassen. So gibt es Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie z.B. die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC), Mitteltemperatur-Brennstoffzellen wie z.B. die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) und Niedertemperatur-Brennstoffzellen z.B. die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC).

Das bedeutet je edler das Elektrodenmaterial desto geringer die Aktivierungsenergie und damit die Temperatur, die aufgebracht werden muss. Gerade bei den Niedertemperatur-Brennstoffzellen werden oft Elektroden aus Platin in Legierungen mit Ruthenium oder Cobalt eingesetzt. Die hohen Kosten dieser Metalle und deren geringe Verfügbarkeit macht ihre Verwendung als Elektrodenmaterial wenig kosteneffizient. Des Weiteren ist Platin bei höheren Temperaturen nicht mehr stabil, was zur Auflösung, Sinterprozessen und Agglomeration führen kann.<sup>[57]</sup> Daher ist die Entwicklung eines platinfreien Materials für diese Elektroden von großer Bedeutung. In der

Vergangenheit wurde versucht, durch Nanostrukturierung die Oberfläche des Platins zu erhöhen, was zu einer geringeren benötigten Materialmenge führte.<sup>[58]</sup> Eine weitere Idee war es, Platinmischkristalle (Legierungen) mit Übergangsmetallen zu erzeugen, wodurch die Aktivierungsenergie herabgesetzt und die Stabilität erhöht wird; diese Entwicklung führte zu guten Resultaten.<sup>[59]</sup>

Natürlich bietet auch die Verwendung von unedlen Metallen wie Fe, Co oder Mn als aktives Metall in einem Katalysator eine Alternative zu Pt bei der Sauerstoffreduktion. Für deren Entwicklung zu geeigneten Sauerstoffreduktionskatalysatoren bietet sich die Natur als Vorbild an, denn diese ist in der Lage, die gespeicherte Energie (z.B. aus Glucose) mit Hilfe molekularen Sauerstoffs zurück zu gewinnen. Dieser Prozess wird in allen aeroben Organismen auf der Erde vollzogen. Die Sauerstoffaktivierung erfolgt z.B. in der Cytochrom-c-Oxidase und diese ist somit eines der wichtigsten Enzyme für das Leben auf unserem Planeten. Dabei wird in der Cytochrom-c-Oxidase molekularer Sauerstoff  $O_2$  in einem Vierelektronen-/Vierprotonenprozess ( $4e^-/4H^+$ ) zu Wasser reduziert, ohne schädliche Intermediate wie Peroxide oder Superoxide zu bilden. Im menschlichen Körper existieren neben der Cytochrom-c-Oxidase auch Enzyme wie Hämoglobin und Myoglobin, welche in der Lage sind molekularen Sauerstoff zu transportieren und zu speichern. Dabei unterscheiden sich Hämoglobin und Myoglobin von der Cytochrom-c-Oxidase in ihrer Funktion und Komplexität, da nur letztere in der Lage ist, Sauerstoff zu aktivieren und auch zu reduzieren. Hämoglobin und Myoglobin sind hingegen nur in der Lage, Sauerstoff reversibel anzulagern. In ihrer Kernstruktur unterscheiden sich die drei Enzyme wenig: sie bestehen alle aus wenigstens einem Hämkomplex. Ein Hämkomplex ist eine Komplexverbindung bestehend aus einer Porphyringrundstruktur mit einem Eisenion als Zentralatom. Die Besonderheit der Cytochrom-c-Oxidase ist, dass ein zusätzlicher Kupferkomplex in der Nähe des aktiven Eisenzentrums vorhanden ist und die Reduktion des Sauerstoffs unterstützt (**Abbildung 15**). Der Prozess der dabei stattfindet, soll folgend anhand von Modell-Komplexen genauer betrachtet werden.

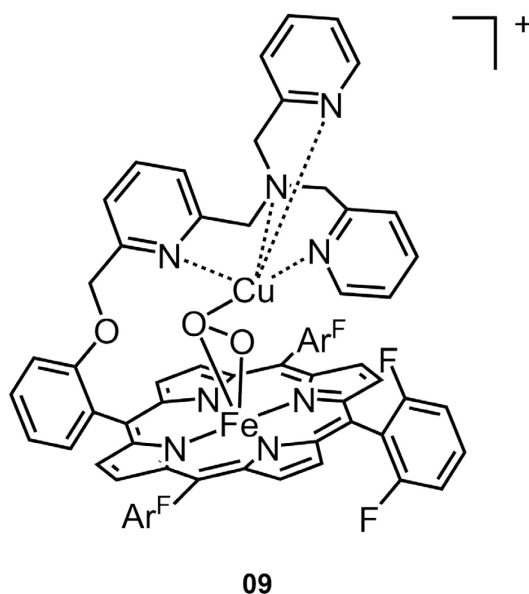


**Abbildung 15:** Schema des katalytisch aktiven Zentrums der Cytochrom-c-Oxidase.<sup>[60]</sup>

#### 1.4.2 Modellkomplexe für die katalytische Sauerstoffreduktion

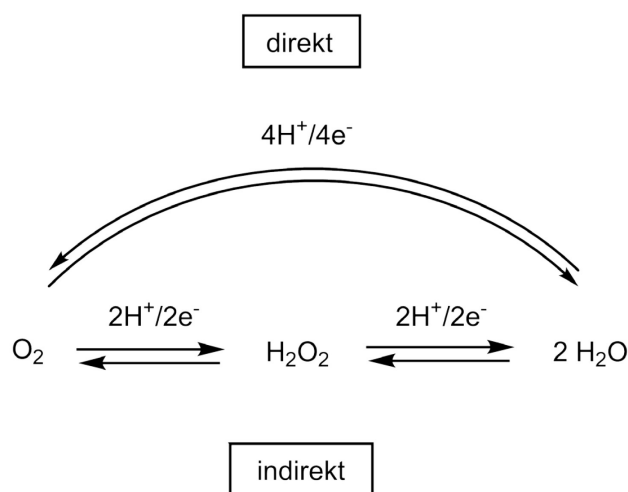
Bei der Entwicklung von Modellkomplexen für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) diente die Cytochrom-c-Oxidase als Vorbild indem versucht wurde, Häm/Cu Analoga zu synthetisieren und zu charakterisieren. Bei diesen biomimetischen Modellkomplexen ist der Abstand zwischen den beiden Metallionen sowie die Stabilität des Rückgrates entscheidend, wobei letzteres den Abstand definiert. Ein Beispiel für eine dieser komplexen Modellverbindungen wurde von KARLIN *et al.* im Jahr 2010 publiziert und ist in **Abbildung 16** dargestellt.<sup>[61]</sup>





**Abbildung 16: Beispiel für eine Modellverbindung der Cytochrom-c-Oxidase aus der Gruppe um KARLIN.<sup>[61]</sup>**

Eine der Herausforderungen bei der Entwicklung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren liegt in deren Selektivität. Für die Mehrheit der kommerziellen Anwendungen ist eine vollständige (oder direkte) Reduktion des Sauerstoffmoleküls zu Wasser gewünscht, was jedoch nicht immer erreicht wird. Als Nebenreaktion kann eine indirekte Reduktion von Sauerstoff auftreten; dabei handelt es sich um eine unvollständige Reduktion, bei der eine Zwei-Elektronenreduktion von Sauerstoff zur Bildung von Wasserstoffperoxid führt. Die Bildung von Wasserstoffperoxid gilt es zu vermeiden, da es dadurch zu einem Schaden am Katalysator oder an den Membranen der Brennstoffzelle kommen kann.

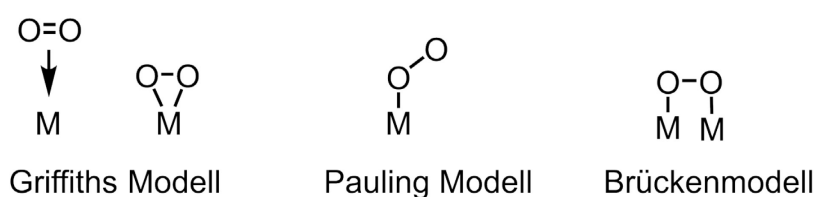


**Abbildung 17: Vereinfachtes Schema der Sauerstoffreduktion im sauren Medium.**

Die Sauerstoffreduktion lässt sich somit in zwei Reaktionspfade unterteilen (**Abbildung 17**): Bei dem ersten Pfad handelt es sich um eine direkte Sauerstoffreduktion. Das Standardpotential  $E^\ominus$  für diese

Reaktion beträgt 1,23 V (vs. NHE). Bei dieser Reduktion muss jedoch die gesamte Sauerstoffbindungsenergie von 494 kJ/mol aufgebracht werden, was nur wenige edle Metalle, u.a. Platin, bewerkstelligen können. Daher existiert neben der direkten Sauerstoffreduktion ein weiterer Reaktionspfad, die indirekte Sauerstoffreduktion zu Wasser. Diese wird in zwei Stufen unterteilt, bei der nacheinander zwei Zwei-Elektronenreduktionen stattfinden, und intermediär Wasserstoffperoxid gebildet wird.

Für die meisten aktuellen molekularen Katalysatorsysteme erfolgt die Sauerstoffreduktion über den indirekten Mechanismus, was auch der Grund für die unerwünschte Bildung von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) während der Reaktion ist. Eine Erklärung kann die Orbitalgeometrie des Metallzentrums des katalytisch aktiven Komplexes liefern. Bei der Sauerstoffreduktion müssen die Elektronen vom Metall in die antibindenden Molekülorbitale des Sauerstoffmoleküls übertragen werden. Durch die unterschiedliche Geometrie der Sauerstoffanlagerung zum Metallzentrum entstehen unterschiedliche Überlappungen der Metallorbitale mit den antibindenden Sauerstofforbitalen, was von drei Modellen beschrieben werden kann (**Abbildung 18**).



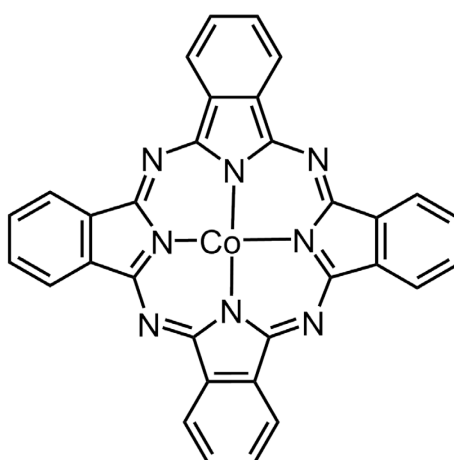
**Abbildung 18: Modelle zur Anlagerung des Sauerstoffs am katalytisch aktiven Zentrum.**

Das Griffiths Modell beschreibt eine „side on“ Geometrie des angelagerten Sauerstoffmoleküls zum Metallzentrum, welche hauptsächlich zu einer direkten Sauerstoffreduktion führt. Dabei findet eine Überlappung des  $\pi$ -Orbitals des Sauerstoffmoleküls mit dem leeren oder halb besetzten  $d_z^2$ -Orbital des Metallzentrums statt. Des Weiteren überlappt das  $\pi^*$ -Orbital des Sauerstoffs mit einem halb oder vollständig gefüllten  $d_{xz}$ - oder  $d_{xy}$ -Orbital des Metalls, wodurch Elektronendichte in das antibindende Orbital transferiert und die Bindung geschwächt wird.

Das Pauling Modell beschreibt hingegen ein „end on“ gebundenes Sauerstoffmolekül, wobei ein MOO-Winkel von  $120^\circ$  angenommen wird. Durch die  $sp^2$ -Bindung an das Metallzentrum wird in diesem Fall Elektronendichte vom  $d_x$ - oder  $d_y$ -Orbital des Metalls in das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital übertragen. Dadurch wird die  $\pi$ -Bindung der O-O-Bindung kaum beeinflusst bzw. aktiviert, was die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  begünstigt. Daher würde diese Bindungsgeometrie zu einer indirekten Sauerstoffreduktion führen.

Das Brückenmodell beschreibt die Sauerstoffanlagerung an zwei nah beieinander liegenden Metallzentren. Durch die Bindung jedes Sauerstoffatoms zu einem anderen Metallzentrum kann die O-O-Bindung leicht gespalten werden, und zur Bildung von zwei Molekülen Wasser führen. Dieses Bindungsmodell beschreibt z.B. die direkte Sauerstoffreduktion an Platinoberflächen.

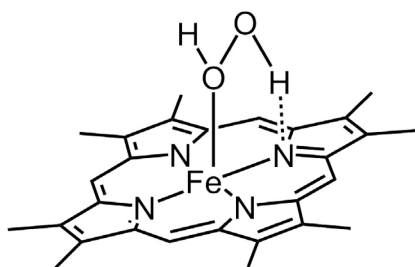
Neben einer Vielzahl von publizierten biomimetischen Modellsystemen mit dinuklearen Komplexen,<sup>[62]</sup> gab es ebenfalls reges Interesse an der Entwicklung von mononuklearen Komplexen. Schon im Jahr 1964 entwickelte die Gruppe um JASINSKI den ersten Komplex (**Abbildung 19**) mit einem Cobaltzentrum in einem N<sub>4</sub>-Chelatliganden (Phthalocyanin), der eine katalytische Aktivität bei der Sauerstoffreduktion aufwies.<sup>[63]</sup>



10

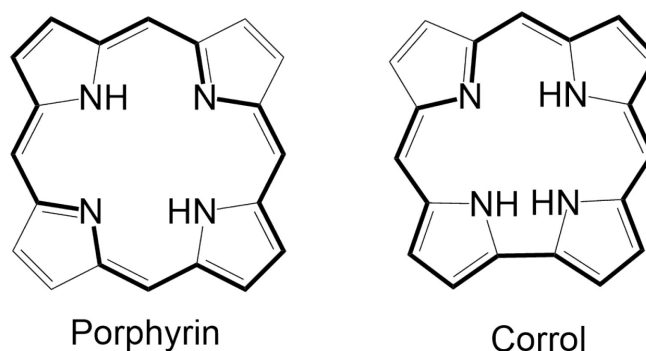
**Abbildung 19: Cobaltphthalocyanin von JASINSKI et al.**<sup>[63]</sup>

Seitdem wurden verschiedene makrozyklische Komplexe mit ORR-Aktivität vorgestellt. Bei diesen Modellverbindungen handelte es sich überwiegend um Porphyrinkomplexe und dessen Derivate mit vier koordinierenden Stickstoffatomen. Diese Komplexe beinhalteten vorwiegend Übergangsmetalle wie Co, Fe, Ni oder Mn. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen wurden sie häufig auf Graphitelektroden immobilisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei hängt die katalytische Aktivität stark vom Metallzentrum und der Ligandenstruktur ab.<sup>[64]</sup> Einfache Cobaltporphyrine führen lediglich zu einer Zwei-Elektronenreduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid, während mononukleare Eisenporphyrine in der Lage sind, Sauerstoff teilweise zu Wasser zu reduzieren.<sup>[64b, 65]</sup> Der Grund, dass Eisenporphyrine Sauerstoff teilweise direkt zu Wasser reduzieren, ist in deren Struktur zu finden. In **Abbildung 20** ist ein Strukturvorschlag für die Stabilisierung eines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden an einem Eisenporphyrin dargestellt. Über Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Stickstoffdonoratom wird das Zwischenprodukt stabilisiert, was die Desorption von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erschwert und eine weitere Reduktion begünstigt.<sup>[66]</sup>



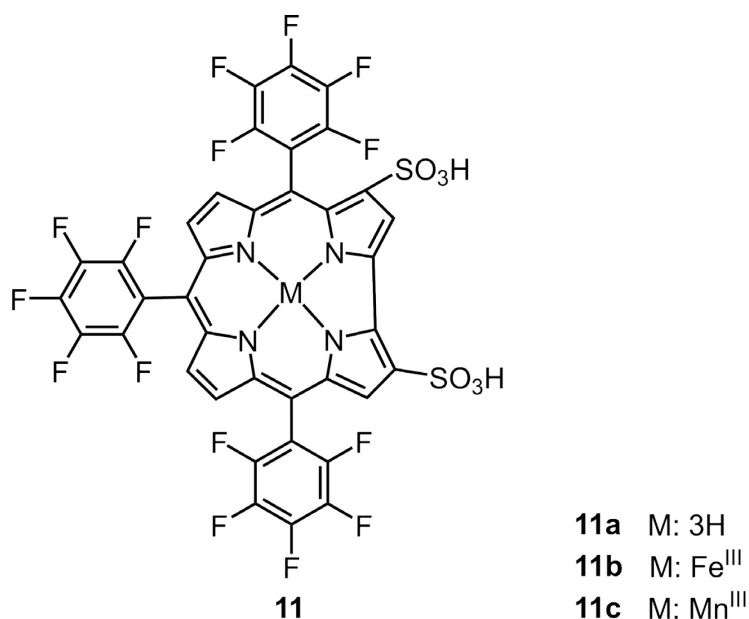
**Abbildung 20: Strukturvorschlag für die Stabilisierung des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -Komplexes.**

Corrole sind eine eigene Klasse von Liganden und unterscheiden sich von Porphyrinen nur in einer Methin-Brücke, welche den Corrolen fehlt (**Abbildung 21**). Daraus ergeben sich jedoch diverse Unterschiede in den Eigenschaften, wie z.B. ein geändertes  $\pi$ -Elektronen-Ringsystem und ein drittes Pyrrol-H. Daher stabilisieren Corrolverbindungen besser als Porphyrine Metallkomplexe in höheren Oxidationsstufen. Corrol-Komplexe wurden als erstes für die Entwicklung von Modellkomplexen für das Enzym Katalase verwendet und stellen sehr effektive Katalysatoren für die Wasserstoffperoxidzersetzung dar.<sup>[67]</sup>



**Abbildung 21: Porphyrin- und Corrol-Grundstruktur mit hervorgehobenem  $18\pi$ -Elektronen-System.**

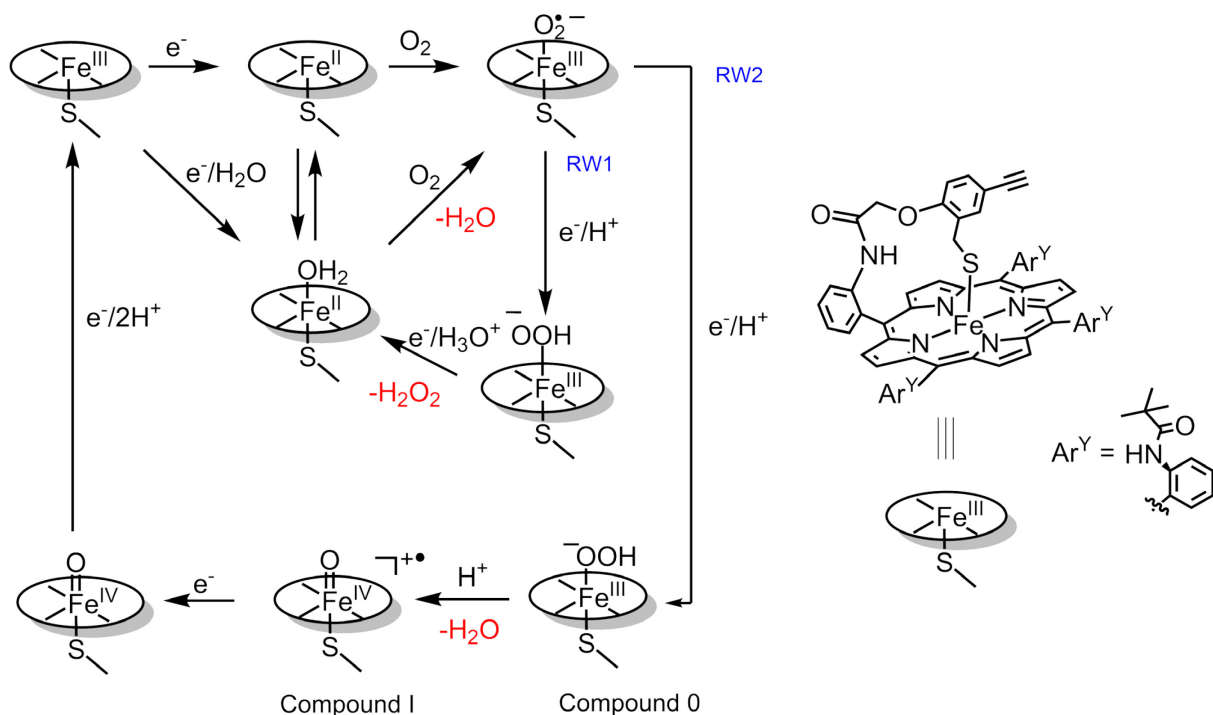
Der Komplex in **Abbildung 22** ist ein Beispiel für ein Metallocorrol, welcher in der katalytischen Wasserstoffperoxidzersetzung eingesetzt wurde, und welcher von der Gruppe um Gross *et al.* synthetisiert wurde.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 22: Von der Gruppe um GROSS synthetisiertes amphiphiles Metalloccorrol.**<sup>[68b, 68c]</sup>

Durch die Verknüpfung eines Eisenporphyrins für die Sauerstoffreduktion und eines Cobaltcorrols für die Wasserstoffperoxidzersetzung konnte ein vollständiges System für die Vier-Elektronenreduktion von Sauerstoff geschaffen werden, indem die Vorteile beider Systeme ausgenutzt wurden.<sup>[69]</sup> Das bei der unvollständigen Reduktion von Sauerstoff anfallende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann vom Cobaltcorrol schnell zersetzt werden, bevor dieses den Eisenporphyrin-Katalysator angreift und deaktiviert.

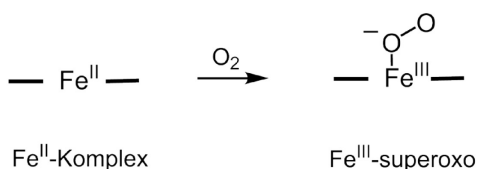
Um mehr Einsichten in die ablaufenden Prozesse während der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffperoxid-Aktivierung zu gewinnen, liegt ein großes Augenmerk auf mechanistischen Untersuchungen an Eisenporphyrinen, da dadurch zukünftige Modellkomplexe für die katalytische Sauerstoffreduktion optimiert werden könnten. Gerade hochvalente Intermediate sind von Interesse, die sich jedoch schwer isolieren und charakterisieren lassen.



**Abbildung 23: Möglicher Mechanismus zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffperoxidreduktion mit einem Eisenporphyrin als Katalysator nach DEY et al.<sup>[70]</sup>**

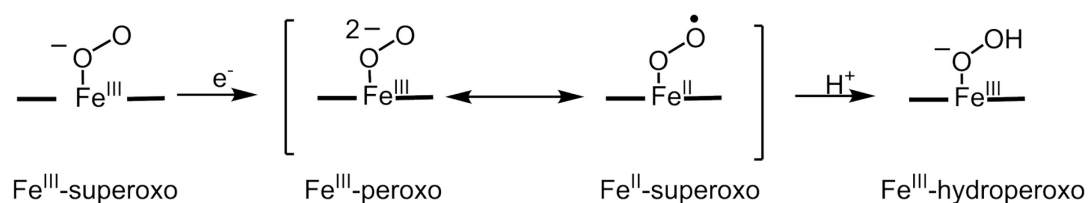
In **Abbildung 23** ist ein möglicher Mechanismus für die Sauerstoffreduktion und die Wasserstoffperoxidzerersetzung an einem Eisenporphyrin dargestellt, welcher von der Gruppe um DEY postuliert wurde<sup>[70]</sup>, jedoch mit der Besonderheit dass durch den Einsatz eines Thiolliganden an fünfter Position eine zusätzliche stabilisierende Wirkung erreicht wird. Formal liegt das Eisen im Ausgangszustand in der Oxidationsstufe +III vor und ist in der Lage, nach einer Ein-Elektronenreduktion zu  $Fe^{II}$  den Initiator für die Sauerstoffreduktion zu liefern.

Bevor der Mechanismus weiter beschrieben wird, ist in **Abbildung 24** die Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an den reduzierten  $Fe^{II}$ -Komplex des mononuklearen Häm-Komplexes unter Ausbildung einer  $Fe^{III}$ -Superoxo-Spezies dargestellt, welcher gefolgt vom Schema der Disauerstoffaktivierung in **Abbildung 25** begleitet wird.



**Abbildung 24: Anlagerung des  $O_2$ -Moleküls unter Ausbildung einer  $Fe^{III}$ -Superoxo-Spezies.**

Nach der zweiten Reduktion bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Peroxo- bzw.  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Superoxo-Spezies und liefert nach anschließender Protonierung die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroperoxo-Spezies. Dieser Reaktionsweg konnte bereits auch am Cytochrom P450<sup>[71]</sup> und in der Denitrifikation der Stickstoffmonoxid-Reduktase<sup>[71b]</sup> gezeigt werden.



**Abbildung 25: Schema der Disauerstoffaktivierung in Häm-Enzymen.**

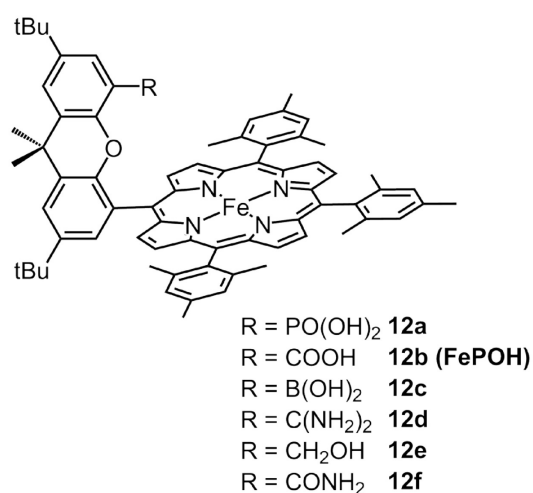
Im Fall des Komplexes von DEY in **Abbildung 23** erfolgt ebenfalls erst die Reduktion, mit der anschließenden Anlagerung von  $\text{O}_2$  zur Bildung einer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{O}_2$ -Spezies. In einem PCET-Schritt (über den Reaktionsweg 1 **RW1**) bildet sich dann eine  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroperoxo-Spezies welche mit dem neutralen Sauerstoffatom des Hydroperoxids am Eisenzentrum gebunden ist, wodurch dieses Intermediat hydrolyseempfindlich wird. Nach Angriff eines Wassermoleküls finden die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die anschließende Bildung eines  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{OH}_2$ -Komplexes statt, welcher im Gleichgewicht mit der ursprünglichen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies liegt. Alternativ führt ein alternativer PCET-Schritt (Reaktionsweg 2, **RW2**) ausgehend von der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{O}_2$ -Spezies zur Bildung von „Compound 0“ — hier ist das negativ geladene Sauerstoffatom am Eisenzentrum gebunden. Eine weitere Protonierung führt zur Abspaltung von Wasser und einem radikalkationischen Porphyrin ( $\text{P}^+$ ) mit einer hochvalenten  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Spezies als Intermediat. Diese Zwischenstufe wird als „Compound I“ bezeichnet, welche auch in Peroxidasen und im Cytochrom P450 zu finden ist. „Compound I“ bildet nach einer zweifachen Reduktion und Protonierung den ursprünglichen Ausgangskomplex zurück.

Die Untersuchung von Intermediaten mittels spektroskopischer Methoden erwies sich in der Vergangenheit als schwierig. Die Nachweise der Verbindungen „Compound 0“ und „Compound I“ sind essenziell für das Verständnis des Reaktionsmechanismus. Die Existenz von „Compound I“ konnte mittlerweile in zahlreichen Studien bestätigt werden und auch ein Indiz für „Compound 0“ lieferten bereits 1962 KRENDREW und PERUTZ mit Hilfe der Röntgenkristallographie.<sup>[72]</sup> In der dabei ermittelten Struktur ist ein Superoxid-Ion an einem Eisenzentrum end on gebunden. Die Autoren nahmen an, dass ein  $\text{sp}^2$ -Orbital des Superoxid-Ions ( $\text{O}_2^{2-}$ ) mit dem leeren  $\text{d}_z^2$ -Orbital des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Metallzentrums überlappt. Diese Ergebnisse stimmen mit dem gewinkelten Bindungszustand nach dem Pauling Modell überein.

Um effizientere Katalysatoren auf Porphyrinbasis für die Sauerstoffreduktion zu entwickeln, spielt die Umgebung des aktiven Zentrums eine entscheidende Rolle. In Enzymen, wie z.B. der

Cytochrom-c-Oxidase übernimmt diese Funktion die Proteinstruktur, in der spezielle Protonen- und Wassertransportsysteme existieren. Diese sind in der Lage, die benötigten Protonen bzw. Wassermoleküle direkt zum aktiven Zentrum zu leiten und sie dort zu fixieren. Des Weiteren sind in der Proteinstruktur spezielle Aminosäurereste vorhanden, die zur Stabilisierung von Intermediaten dienen können. Aufgrund dieser ausgefeilten Anordnung von funktionellen Gruppen erreicht das Enzym Katalase eine der höchsten TOF der Natur, mit  $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[73]</sup>

Eine Möglichkeit der Nachahmung von Aminosäureresten in der Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums bietet das Strukturmotiv der Hangmankomplexe, welche zuerst von NOCERA *et al.* vorgestellt wurden.<sup>[74]</sup> Diese stellten zunächst Katalysatoren für die Wasserstoffperoxidzerersetzung auf Grundlage einer intramolekularen säureassitierten Reaktion an einem Xanthenrückgratgekoppelten Eisenporphyrin dar (**Abbildung 26**).



**Abbildung 26: Strukturmotiv der Hangmanporphyrine.**

Die ersten Studien von NOCERA *et al.* im Jahr 2003 an einem Hangman-Eisenporphyrinkomplex mit *meso*-Mesitylgruppen und freier Carbonsäurefunktion (**12b (FePOH)**, **Abbildung 26**) wurden in einem zweiphasigen Gemisch aus einer wässrigen Pufferlösung ( $\text{pH} = 7$ ) und Dichlormethan mit Dicyclohexylimidazol als Additiv durchgeführt. Die gebildete Menge an molekularem Sauerstoff wurde dabei volumetrisch erfasst. Die berechnete Umsatzzahl (TON) von **12b (FePOH)** zur Wasserstoffperoxidzerersetzung lag mit  $436 \pm 22$  deutlich über der TON von  $2 \pm 2$  des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cl-Tetramesitylporphyrins (**Fe(TMP)**), welches den unmodifizierten Vergleichskomplex darstellt. Zusätzliche Experimente zeigten, dass bei den untersuchten Eisenporphyrinverbindungen mit einer Hangmanfunktion **12a-f**, die höchste Effizienz bei Verwendung einer Carbonsäurefunktion erreicht wurde. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit dieser Hangmankomplexe kann die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels jedoch einen deutlich Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.<sup>[75]</sup>

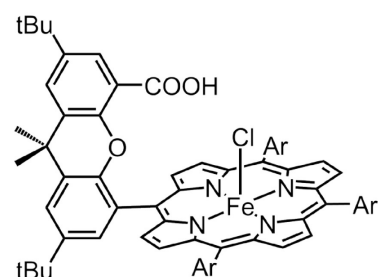


Die Gruppe um NOCERA *et al.* konnte weitere Ergebnisse in einem Lösungsmittelgemisch aus 3:1 Methanol/DCM veröffentlichen, wodurch neben den Umsatzzahlen auch die Geschwindigkeitskonstanten gesteigert werden konnten (**Tabelle 3**). Hier zeigten die Resultate ebenfalls eine deutlich höhere katalytische Aktivität der Hangmanporphyrine im Vergleich zum **Fe(TMP)**, wobei diese in Abhängigkeit von der Azidität der funktionellen Gruppe unterschiedliche katalytische Aktivitäten besitzen. Bei höherer Azidität ergaben sich auch höhere, initiale Geschwindigkeitskonstanten, welche in diesem Beispiel bei **12a** ihr Maximum besitzen. Bei den Umsatzzahlen weist die Hangmanverbindung mit der freien Carbonsäure **12b (FePOH)** den größten Wert auf.<sup>[76]</sup>

**Tabelle 3:** Beobachtete initiale Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  für die Wasserstoffperoxidzerersetzung mit den Hangmanporphyrinen **12** und **Fe(TMP)** sowie deren Umsatzzahlen (TON) mit einem geschätzten Fehler von  $\pm 10\%$  in 3:1 Methanol/Dichlormethan bei 25 °C.<sup>[76]</sup>

Katalysator	$K_i$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	TON
<b>12a</b>	$83 \pm 17$	332
<b>12b (FePOH)</b>	$0,03 \pm 0,01$	1520
<b>12d</b>	$9 \pm 2$	148
<b>12e</b>	$1,4 \pm 0,3$	140
<b>12f</b>	$0,9 \pm 0,2$	53
<b>Fe(TMP)</b>	$0,03 \pm 0,01$	70

Es kann davon ausgegangen werden, dass die höhere Aktivität in den weiterführenden Ergebnissen von NOCERA *et al.* durch die Verwendung von Methanol bedingt wurde, da dieses in der Lage ist, als Lösungsmittel einen polaren Übergangszustand zu stabilisieren und die heterogene Spaltung der O–O-Bindung zu fördern.

**A**


**13a** (Ar = 2,6-Dimethoxyphenyl)

**13b** (Ar = Pentafluorophenyl)

**B**

Katalysator	TOF ( $min^{-1}$ )	TON
<b>FePOH</b>	$102,3 \pm 5,3$	$533 \pm 8$
<b>13a</b>	$22,3 \pm 1,3$	$160 \pm 15$
<b>13b</b>	$27,2 \pm 1,4$	$147 \pm 6$
<b>FeTMP</b>	$0,2 \pm 0,1$	$162 \pm 14$

**Abbildung 27:**(A) verschiedene meso-substituierte Hangmankomplexe (B) TON und TOF für die Wasserstoffperoxidzerersetzung mit verschiedenen meso-substituierten Hangmankomplexen.<sup>[77]</sup>

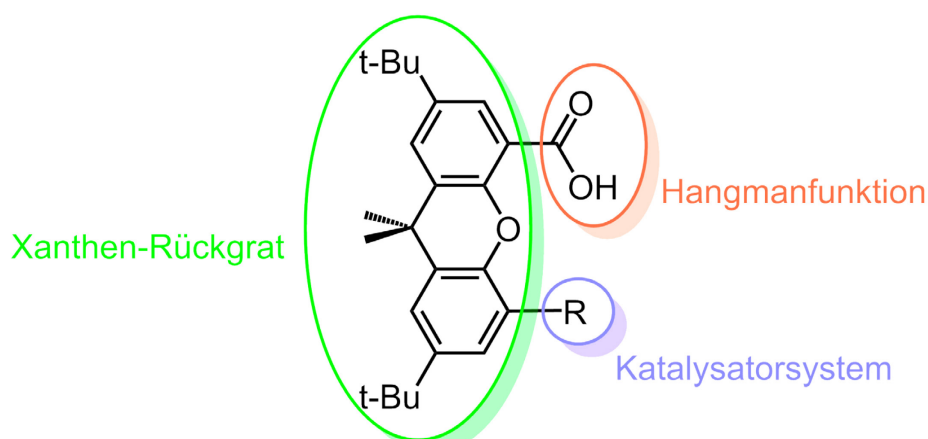
In weiteren Studien wurde der Einfluss verschiedener *meso*-Substituenten an Hangmankomplexen auf die katalytische Aktivität zur Wasserstoffperoxidzerersetzung untersucht (**Abbildung 27**).<sup>[77]</sup> Anhand der Komplexe **13a** und **13b** lässt sich der Einfluss von elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten erkennen. Während der Vergleichskomplex **FePOH** mit elektronenschiebenden Resten am Porphyrin zügig die Zersetzung von Wasserstoffperoxid fördert, fällt die anfängliche Aktivität der anderen beiden Hangmankomplexe niedriger aus; sie ist jedoch noch eine Zehnerpotenz höher als die von **Fe(TMP)**. Allerdings sind für die Komplexe **13a** und **13b** ähnliche TONs zu der von **Fe(TMP)** bestimmt worden, was auf eine vergleichbare Stabilität hinweist. Es wird davon ausgegangen, dass eine Zersetzung der Komplexe im Verlauf der Reaktion stattfindet, welche die Aktivität verringert. Des Weiteren konnten  $\mu$ -oxo-Dimere bei den Komplexen **13a** und **13b** detektiert werden, welche bei **FePOH** nicht zu finden sind. Der Grund dafür lag an den sperrigen Mesitylresten, welche die Dimerisierung hemmen.

Die Forschung auf dem Gebiet der Sauerstoffreduktionskatalysatoren ist noch nicht abgeschlossen. Gerade die Aufklärung des Reaktionsmechanismus birgt noch viel Potential für zukünftige Forschung, um mit den gewonnenen Erkenntnissen die katalytische Aktivität, und vor allem die Stabilität der Verbindungen, weiter zu steigern. Biomimetische Systeme wie Porphyrine und Corrole zeigten bisher gute Resultate bei der Sauerstoffreduktionskatalyse bzw. Wasserstoffperoxidzerersetzung, so dass diese Verbindungsklassen auch weiterhin wichtige Bestandteile der Forschung bleiben werden. Durch die Erweiterung von Porphyrinen oder Corrolen mit kovalent gebundenen basischen Funktionen, wie sie in den Hangman-Verbindungen zu finden sind, konnte die Aktivität bestehender Katalysatorsysteme bereits verbessert werden. Durch zukünftige Untersuchungen mittels UV-Vis und Resonanz-Raman-Spektroskopie, sowie weiterer zeitlich aufgelöster Spektroskopiemethoden besteht die Möglichkeit, einen genauen Einblick in die Abläufe dieser Systemen zu erhalten und ein besseres Verständnis über den Reaktionsmechanismus zu erlangen.

## 2 Aufgabenstellung

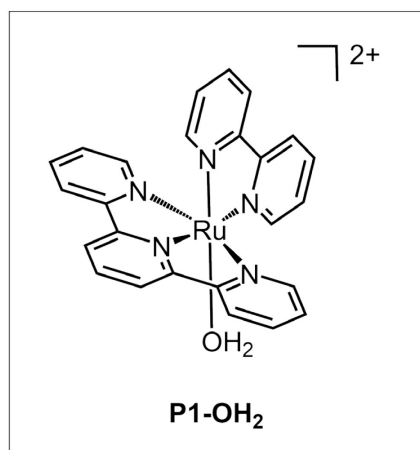
### 2.1 Katalytische Wasseroxidation mit dem Hangmankomplex P2

Für die Speicherung von erneuerbaren Energien in Form einer chemischen Bindung (z.B. in einem  $\text{H}_2$ -Molekül) liefert der essentielle Schritt der Wasseroxidation die benötigten Protonen und Elektronen. Anhand von neuen Hangmankomplexen soll die katalytische Aktivität zur Sauerstofffreisetzung untersucht werden. Dabei zeichnen sich Hangmankomplexe durch eine zusätzliche funktionelle Gruppe am Liganden aus, welche in einem vorbestimmten Abstand zum katalytisch aktiven Metallzentrum positioniert ist. Beispiele für existierende Ligandsysteme sind in Kapitel 1.4.2 anhand der Modellkomplexe für Enzyme zur Wasserstoffperoxydismutation vorgestellt worden. Die Hangmanfunktion ist eine funktionelle Gruppe, meist eine Carbonsäuregruppe (**Abbildung 28**), welche in der Lage ist den Katalysemechanismus direkt zu beeinflussen und zu einer Verbesserung der Aktivität des Katalysators führen kann. Das Xanthen-Rückgrat definiert den Abstand der Hangmanfunktion zum Metallzentrum und stellte sich in früheren Arbeiten als optimal heraus.



**Abbildung 28:** Das Hangmanmotiv mit einer Carbonsäuregruppe als funktioneller Einheit.

Auf Grundlage eines bekannten und relativ einfach aufgebauten Komplexes zur katalytischen Wasseroxidation ( $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ) **P1-OH<sub>2</sub>**, von der Gruppe um T. J. MEYER welcher im Jahr 2008 synthetisiert wurde (**Abbildung 29**), sollte dieser um eine Hangmanfunktion, ähnlich wie bei bekannten Hangmanporphyrinen, erweitert werden.



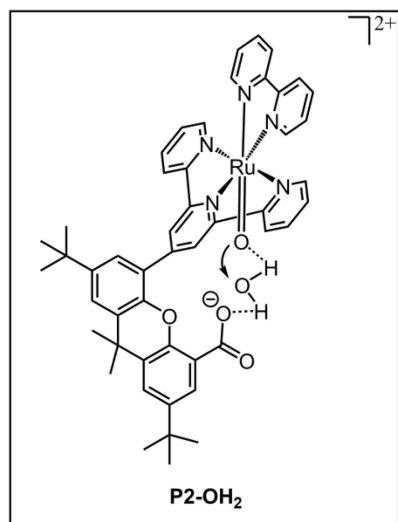
**Abbildung 29:** Der bekannte Wasseroxidationskatalysator  $[Ru(tpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$  (**P1-OH<sub>2</sub>**) von T. J. MEYER.

Der neuartige Wasseroxidationskomplex, ausgehend von dem Komplex **P1-OH<sub>2</sub>** (**Abbildung 29**) mit einem Xanthen-Rückgrat und angeknüpfter Hangmanfunktion, sollte im ersten Schritt synthetisch erreicht werden. Nach erfolgreicher Synthese des Komplexes **P2-OH<sub>2</sub>** (**Abbildung 30**) sollten verschiedene Einflüsse auf dessen katalytische Fähigkeit genauer betrachtet werden.

Einerseits bestand großes Interesse an der Analyse der Auswirkungen der zweiten Koordinationssphäre auf das katalytisch aktive Metallzentrum. Da durch Wasserstoffbrückenbindungen ein zweites Wassermolekül zwischen der Hangmanfunktion und dem hochvalenten Rutheniumoxokomplex einlagert werden kann (**Abbildung 30**), könnte dies zu einer bevorzugten O-O-Bindungsbildung führen und sollte dementsprechend die katalytische Effizienz des ursprünglichen Komplexes ( $[Ru(tpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ ) verbessern.

Andererseits lassen sich durch den Einbau der Hangmanfunktion die Protonendonor- bzw. Protonenakzeptoreigenschaften in der Nähe des katalytischen Zentrums beeinflussen, was untersucht werden sollte. Im Speziellen, durch Variation des pH-Wertes wird die katalytische Aktivität beeinflusst, welche durch den Protonierungszustand der freien Carbonsäure gegeben ist. Dieser Einfluss soll anhand von Sauerstoffbildungsexperimenten bestätigt werden.

Dieser Einfluss wurde bereits in früheren Publikationen analysiert und als basenassistierte Wasseroxidation bezeichnet. Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität durch die Zugabe einer Base verbessert werden kann. Der hier zu untersuchende Ruthenium-Hangmankomplex stellt damit den ersten Wasseroxidationskatalysator dar, der eine intramolekulare Basenfunktion (Carbonsäuregruppe) in einem definierten Abstand zum katalytisch aktiven Zentrum besitzt.



**Abbildung 30:** Vorgeschlagenes Intermediat des Hangmankomplexes mit eingelagertem Wassermolekül für den Angriff an der Ruthenium(V)oxo-Spezies.

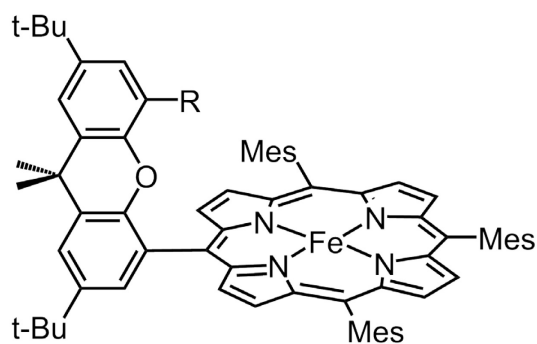
Die katalytische Effizienz von **P2-OH<sub>2</sub>** im Vergleich zu **P1-OH<sub>2</sub>** sollte mittels Katalyseexperimente bestimmt werden. Zu diesem Zweck musste ein geeignetes Katalyse-Setup entwickelt werden, welches die Messung von Sauerstoff unter konstanten Reaktionsbedingungen erlaubte. Danach wurden verschiedene Reaktionsbedingungen, z.B. durch Variation des Lösungsmittels und der nichtkoordinierenden Anionen, getestet. Des Weiteren war es das Ziel, den Komplex nicht nur in homogenen, sondern auch in heterogenen Systemen einzusetzen, wofür der Katalysator auf einer Elektrode immobilisiert werden musste. Dies erlaubte im Folgenden die Untersuchung der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit vom pH-Wert.

## 2.2 Katalytische Sauerstoffreduktion

Für die Umkehr der Wasseroxidation, also der Freisetzung der zuvor gespeicherten elektrischen Energie, ist der Schritt der Sauerstoffreduktion essentiell. Daher spielt die Entwicklung und Untersuchung neuer und bestehender Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion, basierend auf dem Motiv der Hangmankomplexe, eine tragende Rolle.

Anhand von spektroelektrochemischen Untersuchungen sollten zum ersten Mal die Redoxzustände von Eisen-Hangmankomplexen (**FePOH** und **FePOMe**, **Abbildung 31**) in wässriger Lösung beobachtet werden. Nach der Immobilisierung dieser Verbindungen auf einer Elektrodenoberfläche sollten oberflächenverstärkte Resonanz-Raman- und IR-Experimente durchgeführt werden, welche ebenfalls Informationen über den Protonierungszustand in Abhängigkeit vom Redoxzustand liefern können.

Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse dieser Experimente lassen sich Rückschlüsse auf die pH-Abhängigkeiten verschiedener Faktoren, wie u.a. Elektronentransfergeschwindigkeiten, Protonierungszustände und mechanistische Informationen, gewinnen.

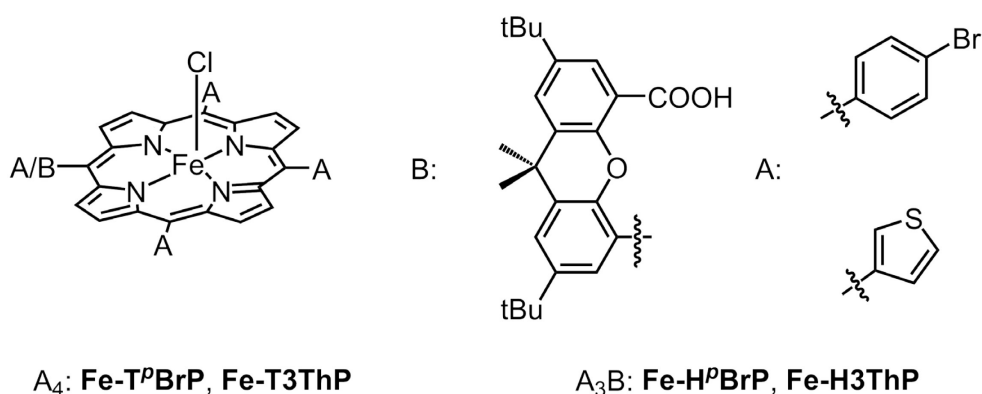


R = COOH    **FePOH**

R = COOMe    **FePOMe**

**Abbildung 31: Struktur der Eisen-Hangmanporphyrine für spektroskopische Untersuchungen.**

Ausgehend von den bekannten Porphyrinverbindungen mit meso-Mesityl-Gruppen sollten weiterhin neue Hangmankomplexe entwickelt und synthetisiert werden, um diese anschließend zu polymerisieren. Dabei spielt der Übergang von homogenen zu heterogenen Katalysesystemen eine tragende Rolle. Durch die Polymerisierung der Monomere in **Abbildung 32** ist es möglich, dreidimensionale Netzwerke aus Porphyrinen auf einer Elektrodenoberflächen zu immobilisieren, um sie anschließend mittels unterschiedlicher elektrokatalytischer Methoden zu untersuchen.



**Abbildung 32: Zu synthetisierende Komplexe für die Polymerisation und die anschließenden katalytischen Sauerstoffreduktionen.**

Durch den Vergleich der A<sub>4</sub>-Eisen-Porphyrine (**Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **Fe-T3ThP**) mit den analogen A<sub>3</sub>B-Hangman-funktionalisierten Eisenporphyrinen (**Fe-H<sup>p</sup>BrP** und **Fe-H3ThP**) sollte der Einfluss der Polymerisierung sowie der funktionellen Gruppe auf die katalytischen Eigenschaften - speziell in der

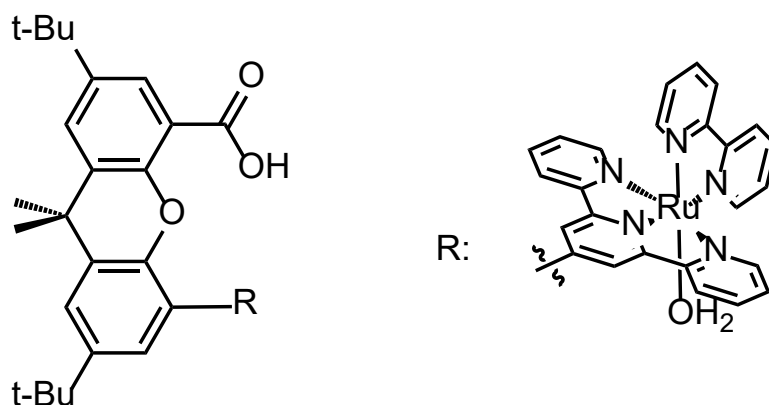
## Aufgabenstellung

Sauerstoffreduktion - analysiert werden. Interessante Aspekte, die anhand der heterogenen Systeme betrachtet werden sollten, sind z.B. Elektronentransfer-Prozessen innerhalb der Polymerstruktur oder auch intramolekulare Wechselwirkungen, welche sich durch das Falten innerhalb der Polymerstruktur ergeben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Katalytische Wasseroxidation

Ein Großteil der bekannten Wasseroxidationskatalysatoren mit Ruthenium als katalytisch aktivem Metallzentrum basieren auf den Arbeiten der Arbeitsgruppe um T. J. MEYER, welche seit 1984 in einer Vielzahl von Publikationen vorgestellt wurden (siehe auch Kapitel 1.3.6).<sup>[78]</sup> Der bekannteste und bisher am besten untersuchte Vertreter ist der Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**P1**, *Abbildung 33*).



**Abbildung 33:** Das Hangmanmotiv mit einer Carbonsäuregruppe als funktioneller Einheit mit dem  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  Modell **P1-OH<sub>2</sub>** von T. J. MEYER.<sup>[78]</sup>

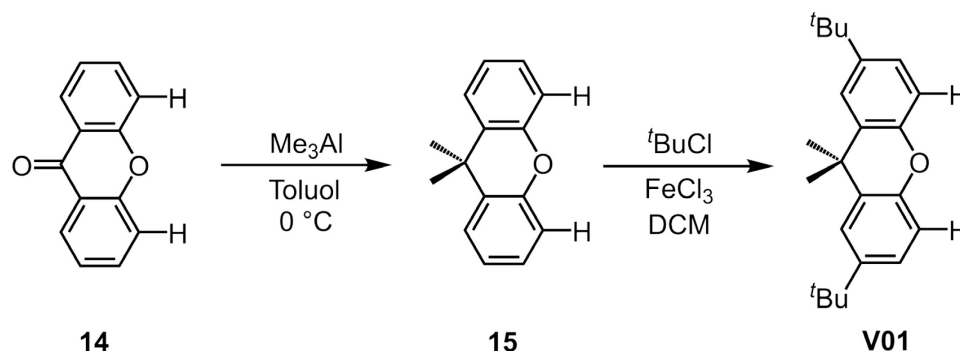
Dieser Komplex diente in zahlreichen weiteren Arbeiten als Grundlage für die Entwicklung neuer, effektiver Katalysatoren für die katalytische Wasseroxidation.<sup>[52, 78-79]</sup> Aufgrund der sehr guten Zugänglichkeit dieser Komplexklasse wurden zahlreiche Derivate intensiv erforscht. Die Gruppe um BERLINGUETTE lieferte einen guten Einblick in die elektronischen Parameter des Komplexes **P1-OH<sub>2</sub>**. Es wurde dafür der Einfluss von verschiedenen elektronenziehenden Gruppen (z.B.  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{COOH}$ ) oder elektronenschiebenden Gruppen (z.B.  $-\text{OMe}$ ) an unterschiedlichen Positionen des Bipyridin- bzw. Terpyridin-Liganden auf die Katalyseeigenschaften dieses Komplexes untersucht.<sup>[53d]</sup> Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde der Komplex **P1-OH<sub>2</sub>** verwendet und diente als Referenzsystem. Darüber hinaus sollte dieser Komplex um eine Hangmanfunktion (*Abbildung 33*, siehe auch Kapitel 1.4) erweitert werden, um die katalytischen Eigenschaften bei der Wasseroxidation zu verbessern. Im Folgenden wird die Synthese näher diskutiert und es werden die Ergebnisse katalytischer Versuche vorgestellt.

##### 3.1.1 Synthese neuer Wasseroxidationskatalysatoren

Der Aufbau des Grundgerüsts des Hangmankomplexes wurde ausgehend vom handelsüblichen Xanthon **14** durchgeführt, wobei dieses in einer zweistufigen Synthese zunächst mit Trimethylaluminium methyliert und danach über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit *tert*-Butylchlorid,

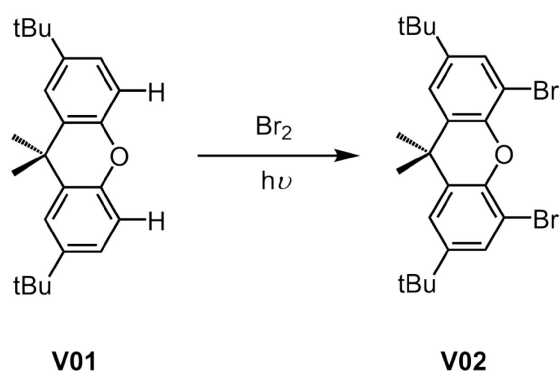


unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Katalysator umgesetzt wurde (**Abbildung 34**). Diese beiden Stufen entsprechen literaturbekannten Synthesen und bedurften keiner Optimierung.<sup>[80]</sup>



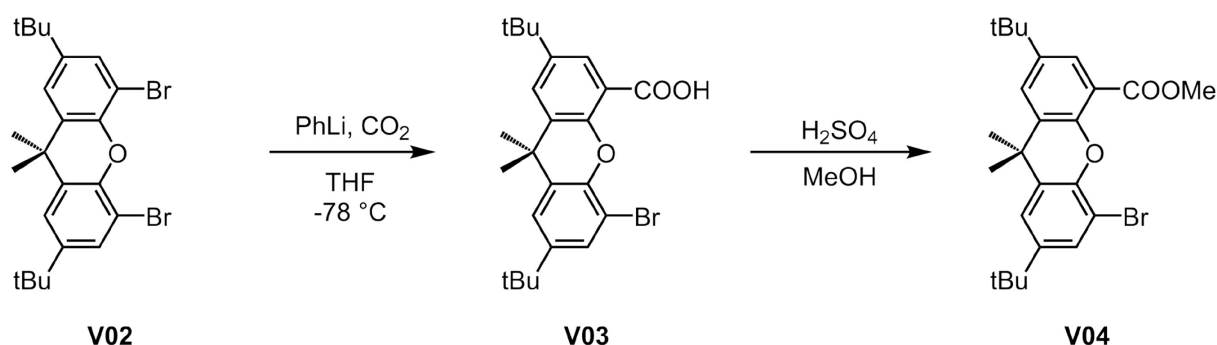
**Abbildung 34:** Vorstufen zur Bildung des protonierten Xanthens V01.

Die Verbindung **V01** sollte im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsverbindung dienen, an dem die Katalysatoren zur Wasseroxidation aufgebaut werden. Der folgende Schritt bestand in der Funktionalisierung des Xanthenrückgrates mit zwei Bromfunktionen, an denen die spätere Pd-katalysierte Kupplung mit Terpyridin stattfinden sollte (**Abbildung 35**). Einer literaturbekannten Synthese folgend wurde dabei Tetrachlormethan als Lösungsmittel eingesetzt und elementares Eisen als Katalysator verwendet.<sup>[80]</sup> Nach der anschließenden Zugabe von molekularem Brom sollte die Bromierung des Xanthens selektiv an den Positionen vier und fünf stattfinden.<sup>[80]</sup> Nach dieser Vorschrift war lediglich eine maximale Ausbeute an 4,5-Dibrom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen von 84 % zu erreichen, welche aber nicht erreicht werden konnten. Nach mehreren Versuchen und einer Abwandlung der bekannten Synthese konnte die Ausbeute jedoch deutlich gesteigert werden. Eisen als Katalysator wurde bei dieser Variante vernachlässigt und eine rein radikalische Reaktion zwischen Xanthen und Brom verfolgt. Des Weiteren wurde der Anteil des Lösungsmittels Tetrachlormethan so stark reduziert, dass pro Gramm zu bromierendem Xanthen nur noch 1,66 ml Tetrachlormethan anstelle von 11,00 ml eingesetzt wurden. Dieses Verhältnis von Lösungsmittel zu Xanthen war ideal für den Ablauf der Reaktion, da das bromierte Produkt eine deutlich geringere Löslichkeit in Tetrachlormethan aufwies als das Edukt. Somit wurde das Xanthen vollständig in Lösung bromiert und fiel anschließend aus der Reaktionslösung aus. Nach erfolgter Umkristallisation in Ethanol konnte 4,5-Dibrom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen als sauberes weißes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.



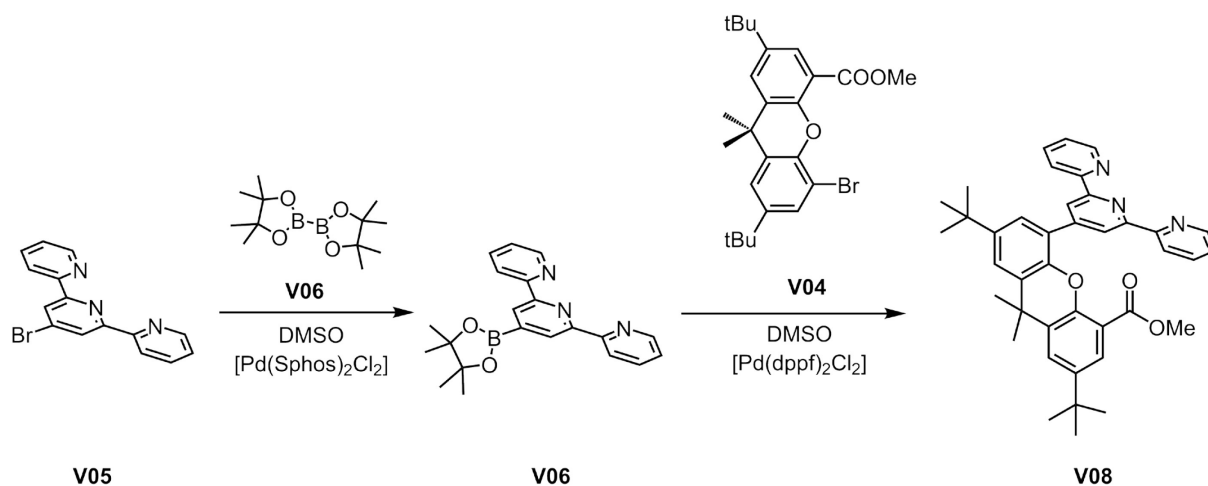
**Abbildung 35: Schema der Bromierung von V01.**

Der anschließende Aufbau der Hangmanfunktion am Xanthen erfolgte wieder in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>[81]</sup> Nach Lithiierung mit einem Äquivalent Phenyllithium wurde das Zwischenprodukt in situ mit gasförmigen CO<sub>2</sub> umgesetzt, wobei sich, nach wässriger Aufarbeitung, die Carbonsäure bildete. Um in den folgenden Reaktionsschritten Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die freie Carbonsäurefunktion mit einer Methylgruppe geschützt. Auch diese Veresterung ist bereits literaturbekannt<sup>[81]</sup> und lieferte den Ligandvorläufer **V04** (**Abbildung 36**) nach der dreistufigen Synthesesequenz in einer Gesamtausbeute von etwa 60% ausgehend von 4,5-Dibrom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen **V02**.



**Abbildung 36: Schema der Synthese des Ligandvorläufer V04 des Hangmankomplexes.**

Der Ligandenvorläufer **V04** wurde anschließend in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zum gewünschten Hangmanliganden **V08** umgesetzt (**Abbildung 37**).



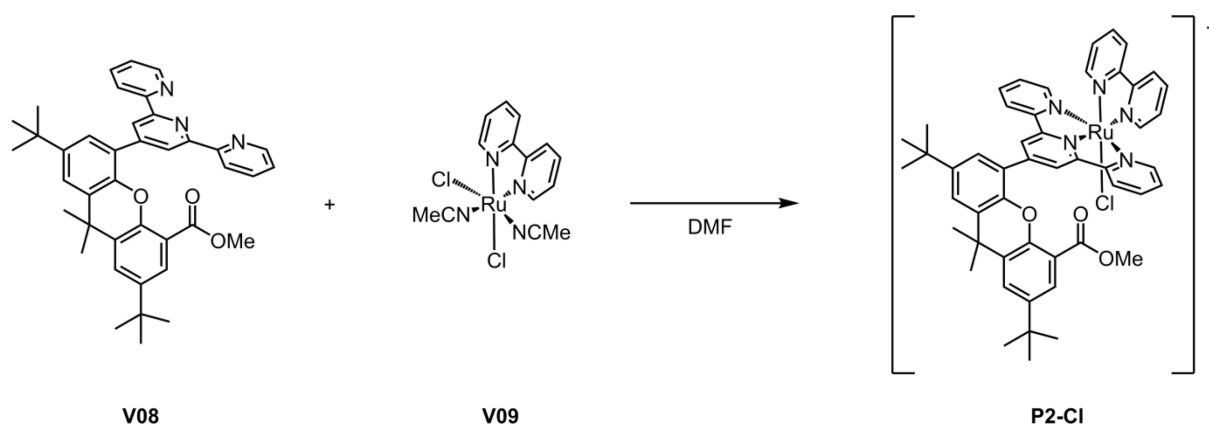
**Abbildung 37:** Schema der zwei-stufigen Synthese des Hangmanligand **V08**, ausgehend von 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin **V05**.

Für die Kreuzkupplung wurde von 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin **V05** ausgegangen, welches ebenfalls nach einer literaturbekannten dreistufigen Synthese dargestellt werden konnte.<sup>[82]</sup> **V05** wurde in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und mit Bis(pinacolato)diboron, Natriumacetat und einem Palladiumkatalysator  $\text{Pd}(\text{SPhos})_2\text{Cl}_2$  unter Luftausschluss versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei 80 °C wurde das Kupplungsprodukt **V06** erhalten. Auf eine Isolierung des borylierten Terpyridins wurde verzichtet, da dieser nur sehr schwer als ölige Substanz zu isolieren war. Stattdessen wurde **V06** direkt für die zweite Kreuzkupplungsreaktion mit dem Xanthenrückgrat verwendet. Für die Optimierung dieser Folgereaktion wurden verschiedene Basen und Katalysatoren systematisch untersucht, exemplarisch sind nur die positiven Resultate in **Tabelle 4** dargestellt. Bei dieser Reaktion wurde das Lösungsmittel nicht variiert und durchgehend DMSO verwendet. Als Basen kamen u.a. Kaliumacetat und Natriumcarbonat und als Katalysator u.a.  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{SPhos})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  zum Einsatz. Die Wahl der Base bzw. des Katalysators basierte auf eigenen Erfahrungen mit Suzuki-Kupplungen am Xanthenrückgrat aus früheren Arbeiten.<sup>[83]</sup> Es zeigte sich, dass das gewünschte Produkt der zweiten Kupplungsreaktion lediglich mit der Kombination aus  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten wurde. Somit konnte nach Borylierung des Terpyridins **V05** und der Kupplung mit dem Xanthenrückgrat der Ligand **V08** in einer Gesamtausbeute von 30 % über zwei Stufen synthetisiert werden. Neben diesen hier vorgestellten sechs Kombinationsmöglichkeiten aus Base und Pd-Katalysator wurden 22 weitere getestet (u.a.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Base und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  als Katalysator), die allerdings nicht zur Bildung des gewünschten Produktes führten.

**Tabelle 4: Katalysebedingungen für die Synthese von P2.**

Lösungsmittel: DMSO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KOAc
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	30 %	0 %
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	15 %	0 %
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	0 %	0 %

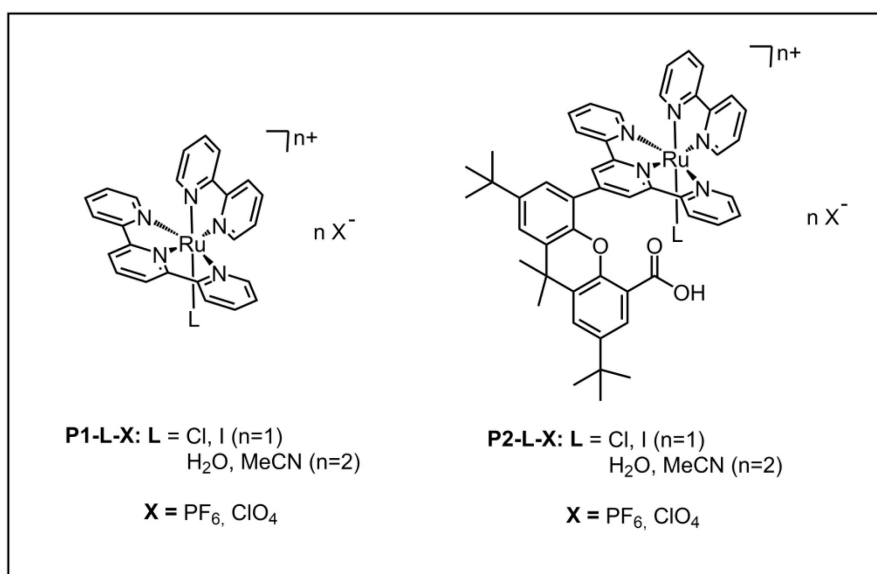
Die anschließende Komplexierung von **V08** erfolgte unter Rückfluss in Dimethylformamid (DMF) mit dem Bipyridin-Acetonitril-Komplex [Ru(bpy)(Cl)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>], welcher nach einer Literaturvorschrift<sup>[84]</sup> synthetisiert wurde. Es bildete sich dabei die Vorstufe des Hangmankomplexes mit methylestergeschützter Hangmanfunktion. Da bei diesem Schritt ein einfach positiv geladener Komplex erhalten wurde, musste ab dieser Stufe in allen weiteren Folgereaktionen mit demselben Gegenion gearbeitet werden. Dabei handelte es sich in dieser Arbeit hauptsächlich um die Gegenionen PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ein späterer Austausch des Gegenions ist nicht mehr quantitativ möglich. Der letzte Schritt zur Herstellung des Hangmankomplexes **P2-Cl** besteht in der Entschützung des Methylesters mit Natriumhydroxid. Die Bezeichnung **P2-Cl** bezieht sich dabei auf den Liganden **P2** welcher mit Ruthenium komplexiert wurde, während **Cl** für den Liganden an der sechsten Koordinationsstelle am Ruthenium steht (**Abbildung 38**).



**Abbildung 38: Synthese des Hangmankomplexes (P2-Cl).**

Der Zielkomplex **P2-Cl** in **Abbildung 38** konnte ausgehend von 4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen mit einer Gesamtausbeute von 90 % erhalten werden. Anschließend erfolgte die Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> bzw. NaClO<sub>4</sub> zu den entsprechenden Salzen. Die Verbindung **P2-Cl** bildet das Analogon zum Referenzkatalysator **P1-Cl**, nur dass jetzt über das Xanthenrückgrat die freie Carbonsäurefunktion als Protonendonator/-akzeptoreinheit mit dem eigentlichen Ruthenium-Wasseroxidationskatalysator verbunden ist.

### 3.1.2 Charakterisierung der Wasseroxidationskatalysatoren P1 und P2

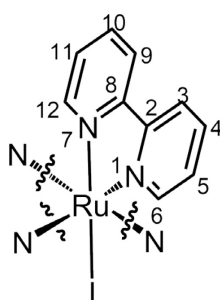


**Abbildung 39:** In dieser Arbeit verwendete Katalysatoren zur Wasseroxidation.

In **Abbildung 39** sind die Komplexe **P1** und **P2**, welche im Rahmen dieser Arbeit zur katalytischen Wasseroxidation synthetisiert wurden, abgebildet. Zur Darstellung einer katalytisch aktiven Verbindung wurde der Austausch des Chloridliganden mit einem Wasserliganden ausgehend von **P1-Cl-PF<sub>6</sub>** und **P2-Cl-PF<sub>6</sub>** in wässriger Lösung mit Silbernitrat durchgeführt. Für den Komplex **P1-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>** konnten sehr gute Ausbeuten (über 90 %) in reinem Wasser erzielt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **P2-Cl-PF<sub>6</sub>** in reinem Wasser wurden für den Austausch des Liganden verschiedene Lösungsmittelgemische mit Wasser getestet. Als Additive wurden Methanol (MeOH), Acetonitril (MeCN), Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) verwendet. Dies führte aber in allen Fällen zu Konkurrenzreaktionen beim Austausch des Chloridliganden mit dem verwendeten organischen Lösemittel. Es konnte daher kein reines Produkt, **P2-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>**, mit und ohne Zugabe eines Additivs in Wasser isoliert werden. Durch die Verwendung von MeCN als Additiv konnte der unerwünschte Komplex **P2-MeCN** in quantitativer Ausbeute gewonnen werden, welcher sich jedoch gut als Vergleichskomplex für die folgende Charakterisierung eignete.

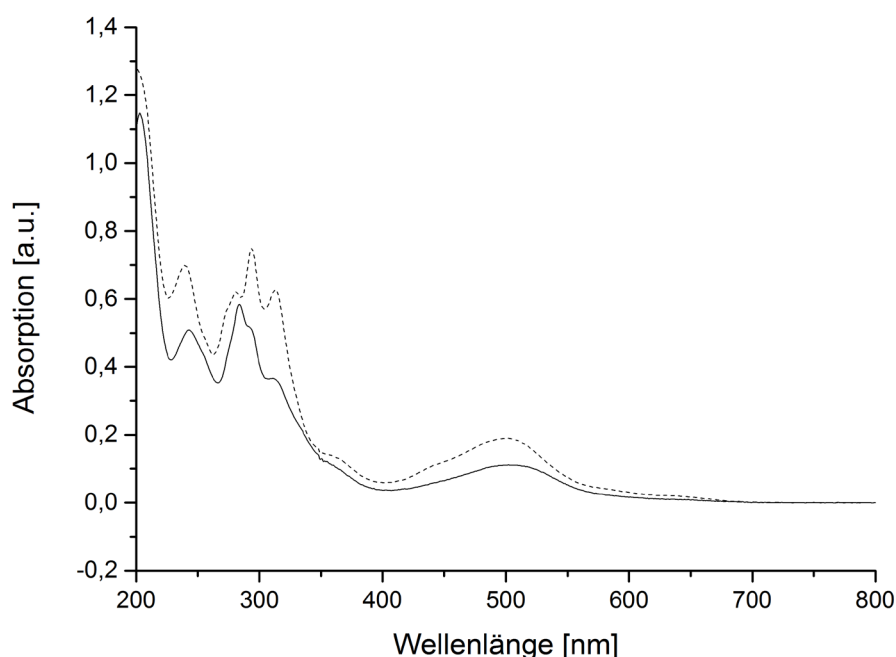
Durch den Vergleich mit früheren Arbeiten von THUMMEL *et al.* konnte gezeigt werden, dass ähnliche Wasseroxidationssysteme, durch die Verwendung eines Iodidliganden anstelle eines Wasserliganden am Rutheniumzentrum, eine ähnlich hohe Aktivität besaßen.<sup>[85]</sup> Durch den Wechsel zum deutlich schwächer koordinierenden Iodidliganden fand der Austausch gegen Wasser während der Katalyse schneller statt und die katalytisch aktive Spezies konnte schneller gebildet werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit für fast alle Studien zur Wasseroxidationskatalyse Iodid als Ligand am Ruthenium verwendet. Der Austausch des Chloridliganden mit Iodidliganden konnte bei beiden

Komplexen **P1** und **P2** in quantitativer Ausbeute (>98 %) erreicht werden. Dazu wurde die Reaktion mit 30 Äquivalenten Kaliumiodid unter Rückfluss über Nacht in einem Lösungsmittelgemisch von 3:4 = Aceton:Wasser durchgeführt. Anschließend erfolgte die Fällung der entsprechenden  $\text{PF}_6^-$ - bzw.  $\text{ClO}_4^-$ -Salze von **P1-I** und **P2-I** mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  oder  $\text{NaClO}_4$  zu **P1-I-PF<sub>6</sub>** und **P2-I-PF<sub>6</sub>** bzw. **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (**Abbildung 39**). Die Reinheit der synthetisierten Komplexe wurde mittels NMR-Spektroskopie und ESI-MS bestätigt. Dabei hat der Austausch des Chloridliganden gegen einen Iodidliganden einen starken Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale des Bipyridin-Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **P1** und **P2**. Der größte Unterschied ist beim  $^1\text{H}$ -Signal des Protons an Position sechs des Bipyridins zu beobachten (**Abbildung 40**), welches durch seine direkte Nähe zum Chlorid- bzw. Iodidliganden am stärksten beeinflusst wird.



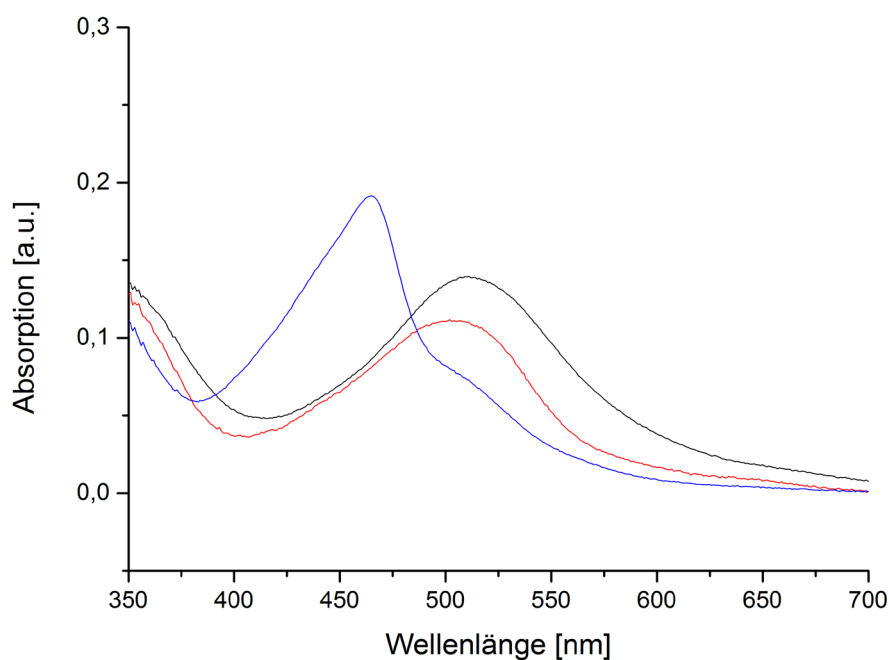
**Abbildung 40: Nummerierung der Protonen am Bipyridin für P1-I-ClO<sub>4</sub>.**

Die Resonanz dieses Protonen-Signals von **P2-I** und **P2-Cl** ist im Vergleich zu dem von **P2-MeCN** stark tieffeldverschoben; die chemischen Verschiebungen betragen 10,8 ppm für **P2-I**, 10,3 ppm für **P2-Cl** und 9,7 ppm für **P2-MeCN**. Anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen lässt sich gut der Verlauf des Ligandenaustausches verfolgen. Die restlichen Resonanzen des Terpyridins bzw. Bipyridins werden durch den Austausch des Liganden nur gering beeinflusst. Auch die chemischen Verschiebungen der Protonensignale des Xanthenrückgrats von **P2** ändern sich nicht, wenn ein anderer Ligand ( $\text{Cl}^-$  oder  $\text{I}^-$ ) am Rutheniumzentrum vorliegt ( $\delta = 1,79$  ppm ein gemeinsames Singulett für die Methylgruppen und  $\delta = 1,44$  ppm und  $\delta = 1,33$  ppm zwei Singuletts für die *tert*-Butylgruppen). Der Austausch des nicht koordinierenden Gegenions lässt sich mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht verfolgen, da die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen maximal 0,1 ppm betragen und damit zu gering sind, um daraus weitere Schlüsse zu ziehen.



**Abbildung 41:** UV-Vis Spektren von  $P1-I-ClO_4$  (gepunktete Linie) und  $P2-I-ClO_4$  (durchgezogene Linie) in MeCN.

Beim Vergleich der beiden UV-Vis Spektren der Komplexe  $P1-I-ClO_4$  und  $P2-I-ClO_4$  in **Abbildung 41** sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Das impliziert, dass die Hangmanfunktion sowie das Xanthenrückgrat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums haben, was durch elektrochemische Messungen (siehe nachstehend) bestätigt wurde. Das Gegenteil trifft jedoch auf die Variation des sechsten Liganden zu. Durch die Anlagerung eines Acetonitrilliganden anstelle eines Halogenidliganden verschiebt sich die MLCT-Bande (metal to ligand charge transfer) stark in den blauen Bereich (**Abbildung 42**). Das Absorptionsmaximum des Acetonitrilkomplexes tritt bei einer Wellenlänge von 465 nm auf, bei Chlorid als Ligand hingegen liegt dieses Maximum bei 509 nm und für Iodid bei 501 nm. Die Werte für die Absorptionsmaxima und deren Extinktionskoeffizienten sind in **Tabelle 5** zusammengefasst. Die Variation des Gegenions von  $ClO_4^-$  zu  $PF_6^-$  führt zu keiner Veränderung in den Absorptionsspektren.



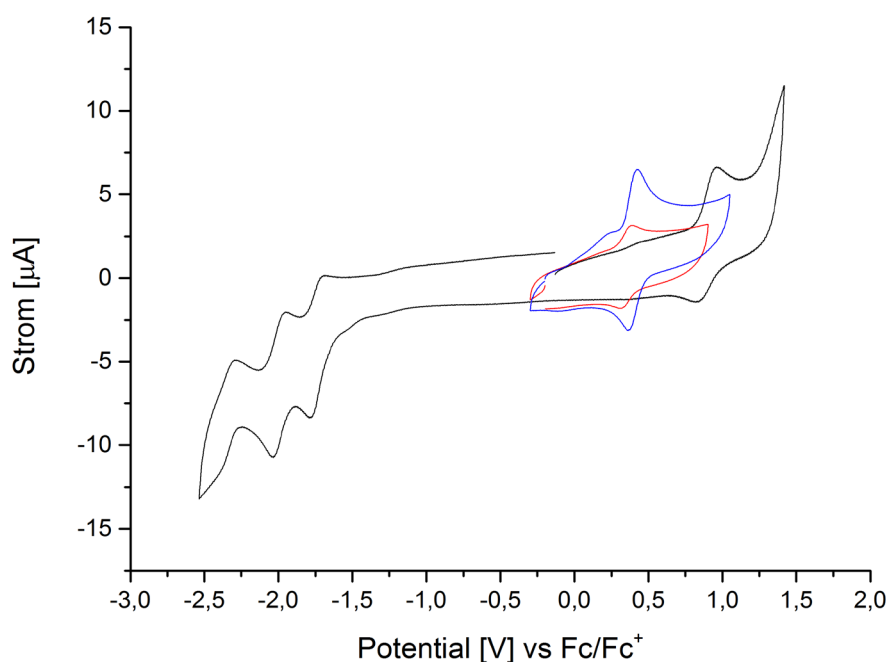
**Abbildung 42:** UV-Vis Spektren von **P2-Cl-CIO<sub>4</sub>** (schwarz), **P2-I-CIO<sub>4</sub>** (rot) und **P2-MeCN-CIO<sub>4</sub>** (blau) in DCM.

**Tabelle 5:** UV-Vis spektroskopische Daten der in dieser Arbeit verwendeten Wasseroxidationskatalysatoren in DCM.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ / $\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) in DCM		
<b>P2-MeCN-CIO<sub>4</sub></b>	286 (48,3)	309 (33,0)	465 (10,4)
<b>P1-I-CIO<sub>4</sub></b>	293 (41,1)	314 (34,4)	501 (10,4)
<b>P2-I-CIO<sub>4</sub></b>	294 (40,9)	314 (34,2)	501 (10,4)
<b>P1-Cl-PF<sub>6</sub></b> <sup>[86]</sup>	281 (33,7)	316 (34,6)	508 (10,7)
<b>P2-Cl-CIO<sub>4</sub></b>	284 (44,1)	316 (26,0)	509 (10,2)

Ausgewählte Cyclovoltammogramme von **P1-I-CIO<sub>4</sub>**, **P2-I-CIO<sub>4</sub>** und **P2-MeCN-CIO<sub>4</sub>** sind in **Abbildung 43** dargestellt und die Halbstufenpotentiale sind in **Tabelle 6** wiedergegeben.





**Abbildung 43:** Cyclovoltammogramm von **P2-MeCN-PF<sub>6</sub>** (schwarz), **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (rot) und **P1-I-ClO<sub>4</sub>** (blau) in Acetonitril mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ M TBAPF}_6$  als Elektrolyt, einer Arbeitselektrode aus glasartigem Kohlenstoff,  $\text{Ag/AgNO}_3$  als Referenzelektrode und einem Platindraht als Gegenelektrode.

Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden Cyclovoltammogramme von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** nur wenig. Anhand der Redoxereignisse in **Tabelle 6** wird deutlich, dass das Potential des Redoxpaars  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  für beide Verbindungen einen nahezu identischen Wert von  $450 \text{ mV}$  gegen  $\text{Fc/Fc}^+$  hat. Dieser Wert ist im Vergleich zu **P1-MeCN-ClO<sub>4</sub>** und **P2-MeCN-ClO<sub>4</sub>** um rund  $400 \text{ mV}$  geringer, was auf den starken Einfluss des sechsten Liganden auf die Redoxaktivität der Komplexe **P1** und **P2** zurückzuführen ist. Das irreversible Ereignis der beiden halogenierten Hangmankomplexe bei rund  $-2,0 \text{ V}$  ist einer Ligandreduktion zuzuordnen.

**Tabelle 6:** Redoxpotentiale der in dieser Arbeit verwendeten Wasseroxidationskatalysatoren.

Verbindung	$E_{1/2} [\text{V}] \text{ vs } \text{Fc}^+/\text{Fc} \text{ in } \text{CH}_3\text{CN}$		
<b>P1-MeCN-PF<sub>6</sub></b> <sup>[87]</sup>	$\sim -2,00^{\text{a}}$		0,96
<b>P2-MeCN-PF<sub>6</sub></b>	$-2,33^{\text{a}}$	$-2,00$ $-1,74$	0,89
<b>P1-I-ClO<sub>4</sub></b>	$\sim -2,00^{\text{a}}$		0,44
<b>P2-I-ClO<sub>4</sub></b>	$\sim -2,00^{\text{a}}$		0,45

<sup>a</sup>irreversibel

## 3.2 Katalytische Aktivität von P1 und P2 bei der Wasseroxidation

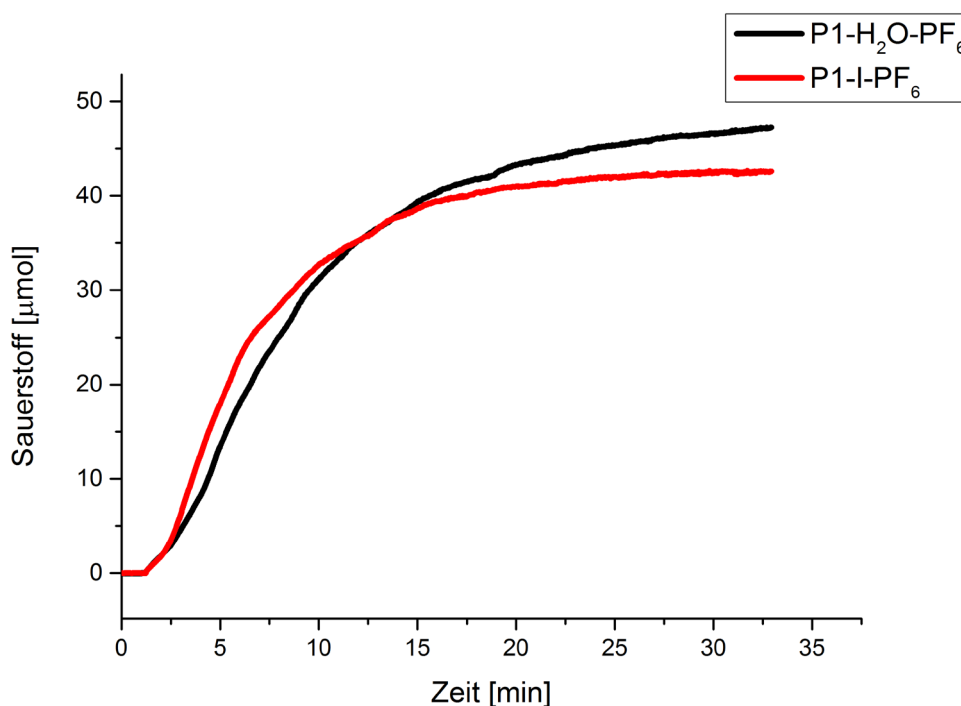
In dieser Arbeit wurde das katalytische Verhalten der synthetisierten Wasseroxidationskatalysatoren **P1** und **P2** untersucht. Mit dem Referenzkomplex **P1** ließ sich das katalytische Verhalten der Hangmankomplexe gut vergleichen und auf die positiven Einflüsse der Hangmanfunktion hin analysieren. Bisherige Untersuchungen zum Mechanismus der Rutheniumkatalysatoren gehen davon aus, dass ein basenassistierter nukleophiler Angriff eines Wassermoleküls oder Hydroxidions an eine hochvalente Ruthenium-oxo-Spezies die Bildung der O-O-Bindung unterstützt.<sup>[88]</sup> Dabei ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen entscheidend, um den Angriff zu unterstützen. Der Entwicklung des Hangmankatalysators lag die Idee einer intramolekularen basenassistierten Wasseroxidation zu Grunde, indem durch die Hangmanfunktion die Möglichkeit geschaffen wird, mittels Wasserstoffbrückenbindungen ein zweites angreifendes Wassermolekül in der zweiten Koordinationssphäre zu binden.

Die folgenden Untersuchungen zu homogenen Wasseroxidationskatalysen wurden in einer selbst entwickelten Apparatur durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine Reaktionszelle, welche mit einem Septum verschlossen wurde und mit Ethanol konstant auf 20 °C gekühlt werden konnte. Der Reaktionsraum ist auf 7 ml Volumen begrenzt, wobei der Gasraum über den gesamten Reaktionszeitraum mittels eines Sauerstoffsensors beobachtet und in jeder Sekunde der Gehalt an Sauerstoff ermittelt wurde. Für die Experimente zur Wasseroxidation wurde der Ru-Katalysator im Reaktionsgefäß unter Argon vorgelegt, worauf das in 2 ml 1M HNO<sub>3</sub> gelöste Oxidationsmittel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN, 100 Äq.) durch das Septum injiziert wurde. Die Konzentration des Katalysators während der Katalyse betrug 10<sup>-3</sup> M und als Additiv wurde entweder 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) oder Triton X-100® eingesetzt, um die Löslichkeit des Katalysators in Wasser zu erhöhen, worauf weiter unten noch näher eingegangen wird. Sämtliche katalytische Reaktionen unter homogenen Bedingungen wurden in einer 1M HNO<sub>3</sub> Lösung durchgeführt, da das zugegebene CAN nur unter stark sauren Bedingungen eine gute Wasserlöslichkeit und Stabilität aufweist. Bei höheren pH-Werten kann es zur Bildung von [Ce<sup>IV</sup>-OH]<sup>3+</sup> und größerer Aggregate kommen, die nicht mehr in Wasser löslich sind und ausfallen.<sup>[40]</sup>

### 3.2.1 Hexafluorophosphat als Gegenion bei den Wasseroxidationskatalysatoren P1 und P2

Am Anfang wurde versucht, den Hangmankomplex **P2-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>** zu synthetisieren, der die analoge Verbindung zum Originalsystem [Ru(tpy)(bpy)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**P1-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>**) der Gruppe um T. J. MEYER darstellt. Jedoch war die Halogenabstraktion von **P2-Cl-PF<sub>6</sub>** mit Silbernitrat in Wasser nicht

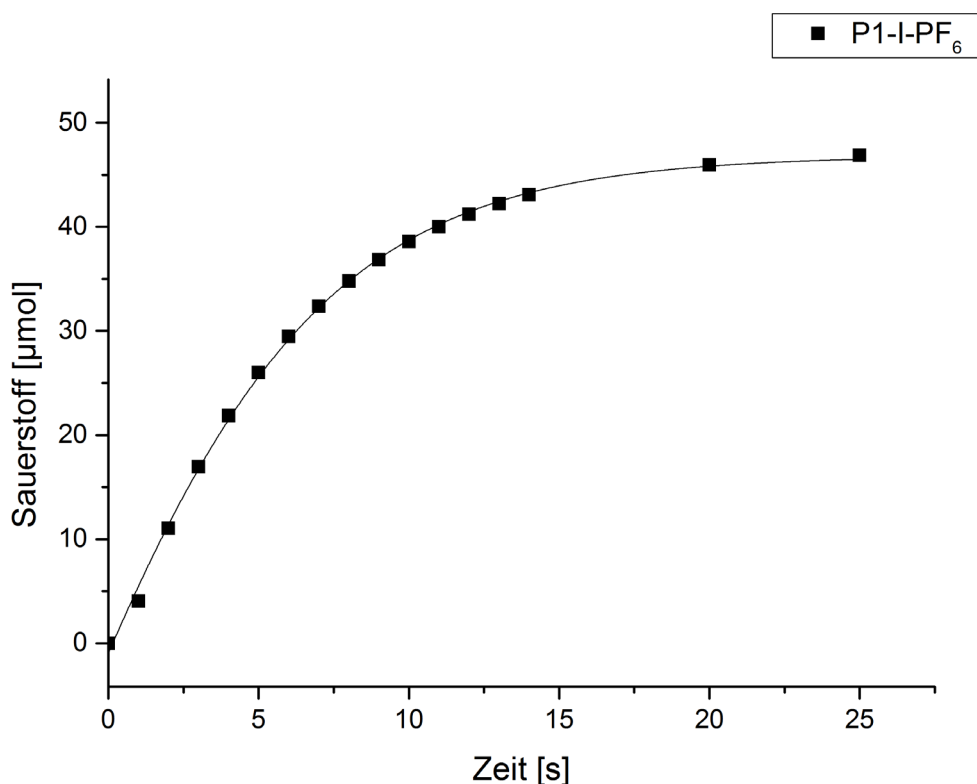
erfolgreich. In ersten Katalyseexperimenten konnte mit dem Hangmankomplex **P2-Cl-PF<sub>6</sub>** keine katalytische Aktivität nachgewiesen werden, da auch während der (vermuteten) Oxidation des Rutheniums mittels CAN kein Austausch des Chloridliganden mit einem Wasserliganden stattfand. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich keine katalytisch aktive Spezies ausgebildet hatte. Durch den Austausch mit Iodid- anstelle des Chloridliganden konnte man jedoch eine Sauerstoffentwicklung feststellen. In **Abbildung 44** ist der direkte Vergleich der Sauerstoffentwicklung der beiden (Referenz-)Katalysatoren **P1-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>** und **P1-I-PF<sub>6</sub>** grafisch dargestellt. Am Verlauf der Sauerstoffentwicklung wird deutlich, dass beide Katalysatoren eine etwa gleich große Geschwindigkeit und einen nahezu gleichen Gesamtumsatz für die Wasseroxidation aufweisen. Daraus lässt sich ableiten, dass auch der Hangmankomplex mit dem schwächer koordinierenden Iodidliganden anstelle des Chloridliganden die gleiche Effizienz aufweisen sollte wie der entsprechende, leider nicht isolierbare, Aquakomplex.



**Abbildung 44:** Sauerstoffentwicklung der Katalysatoren **P1-H<sub>2</sub>O-PF<sub>6</sub>** (schwarz) und **P1-I-PF<sub>6</sub>** (rot)  
 Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 10 % TFE, 100 Äq. CAN und Katalysator (10<sup>-3</sup> M).

### 3.2.2 Katalytische Eigenschaften von P1 und P2 bei der homogenen Wasseroxidation in Abhängigkeit vom Additiv

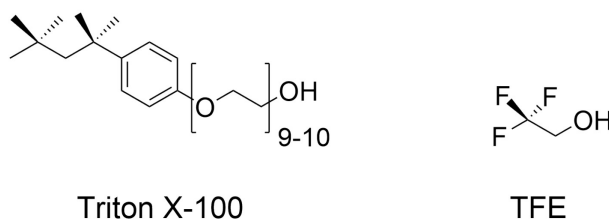
In **Abbildung 45** ist die Bildung von Disauerstoff über einen Reaktionszeitraum von 25 Sekunden für **P1-I-PF<sub>6</sub>** dargestellt; bei diesem Versuch wurden 100 Äq. an CAN und kein Additiv zur Reaktionslösung zugegeben. Damit ist die maximale Umsatzzahl für die Reaktion auf 25 Zyklen beschränkt, da für die Bildung eines Disauerstoffmoleküls vier Elektronen abgegeben werden müssen. Bei der Bildung des molekularen Sauerstoffs ist zu Beginn der Katalyse ein schneller Anstieg zu beobachten, welcher im Verlauf der Reaktion stetig abnimmt. Mit einer Umsatzzahl von TON = 23,8 erreicht der Katalysator eine Effizienz von 95 %. Die Differenz zu einer max. TON von 25 lässt sich durch Messungenauigkeiten und die Bildung von Zersetzungsprodukten erklären. Des Weiteren sind noch geringe Mengen an Sauerstoff im Wasser gelöst, die in der Gasphase nicht detektiert wurden. Bei Normaldruck und 20 °C ist bei maximaler Sättigung eine Menge an Disauerstoff von 1,14 µmol in 2 ml gelöst und würde einer Gesamt-TON von 24,3 entsprechen.<sup>[89]</sup> Die gelöste Menge an Sauerstoff wird aber im Folgenden vernachlässigt, da der genaue Innendruck während der Reaktion nicht erfasst wurde.



**Abbildung 45:** Sauerstoffentwicklung des Katalysators P1-I-PF<sub>6</sub>, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 100 Äq. CAN und Katalysator (10<sup>-3</sup>M).

Unter den identischen Bedingungen, wie eben beschrieben, ließ sich für den Katalysator **P2-I-PF<sub>6</sub>** keine Sauerstoffentwicklung beobachten. Auch nach längerer Reaktionszeit (über zwei Stunden) ließ sich kein Sauerstoff detektieren. Zudem war ein Niederschlag erkennbar, der die geringe Löslichkeit des Katalysators in Wasser widerspiegelt. Für die Verwendung als homogenen Katalysator muss dieser jedoch vollständig gelöst vorliegen. Somit wurden verschiedene polare Lösemittel zugesetzt, u.a. Methanol, Ethanol, THF und Acetonitril. Diese Zusätze konnten allerdings keine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bewirken. Erst durch die Verwendung von 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE) und Triton X-100® konnte dies erreicht werden.

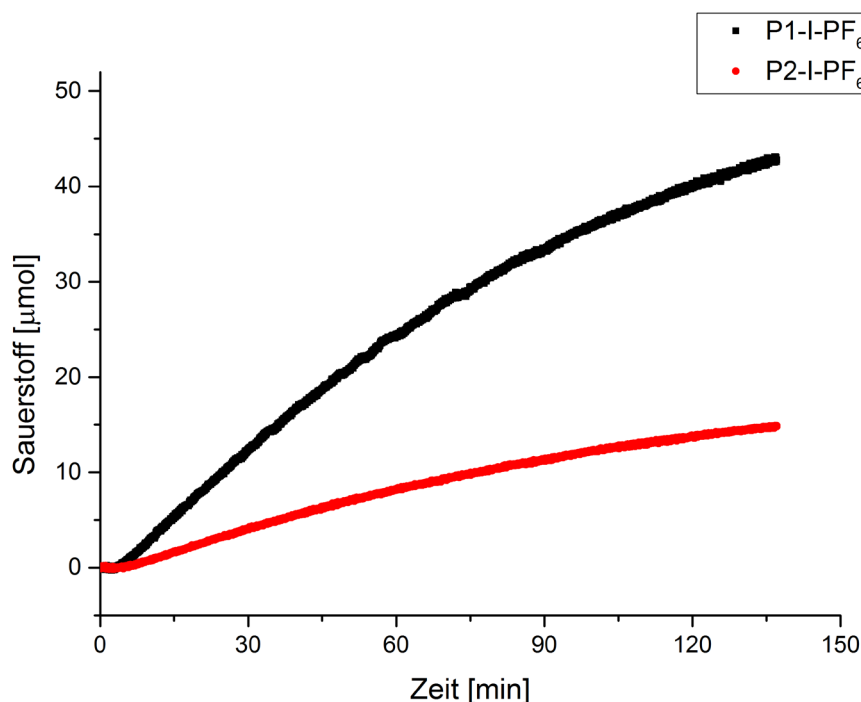
Die verschiedenen Additivzusätze, wie z.B. TFE, können während der Katalyse zu Konkurrenzreaktionen führen. So ist denkbar, dass sie als Liganden fungieren und dadurch das aktive Zentrum des Katalysators blockieren. Aus diesem Grund wurde Triton X-100 (**Abbildung 46**) als Zusatz gewählt, da dieses Tensid oft in der Analytik aufgrund seiner Löslichkeit vermittelnden Eigenschaften auf Proteine eingesetzt wird. Experimente mit Natriumlaurylsulfat (SDS) und dem kleineren Triton X-65 wurden ebenfalls durchgeführt, wobei war aber keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten war.



**Abbildung 46: Struktur von Triton X-100 und TFE.**

In **Abbildung 47** ist der zeitliche Verlauf der Sauerstoffentwicklung mit den Katalysatoren **P1-I-PF<sub>6</sub>** und **P2-I-PF<sub>6</sub>** unter Verwendung von 100 Äq. CAN und 1 % Triton X-100 dargestellt. Beide Katalysatoren zeigten eine wesentlich langsamere Sauerstoffentwicklung als **P1-I-PF<sub>6</sub>** in vorangegangenen Versuchen ohne Additivzugabe. Während **P1-I-PF<sub>6</sub>** in reiner 1M HNO<sub>3</sub> schon nach 30 Sekunden den maximalen Umsatz erreichte, wurden jetzt mehr als zwei Stunden benötigt, was auf eine Wechselwirkung mit dem zugesetzten Triton X-100 zurückzuführen ist. Des Weiteren ist in dieser Grafik zu erkennen, dass die Sauerstoffentwicklung mit dem Hangmankomplex **P2-I-PF<sub>6</sub>** als Katalysator nicht nur deutlich langsamer ablief, sondern auch der Gesamtumsatz geringer ausfiel (TON<sub>max</sub> = 11). Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse wäre die Bildung von Mizellen beim Lösen der Komplexe durch die Verwendung von Triton X-100. Diese würden den Komplex vom Wasser abschirmen und zu einer Beeinträchtigung der Wechselwirkung mit CAN führen. Allerdings konnte dieser Sachverhalt nicht durch Dynamische Lichtstreuung (DLS-Messungen) bestätigt werden; es konnten keine Nanopartikel bzw. Mizellen (im nm-Bereich) nachgewiesen werden. Auch die

verwendete geringe Menge an Triton X-100 spricht gegen die Bildung von Mizellen, da sich bei Zugabe von 1 % Triton X-100 lediglich  $\sim 10$  Äq. pro Molekül **P2-I-PF<sub>6</sub>** in einer  $10^{-3}$  M Lösung befinden.



**Abbildung 47:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung mit den Katalysatoren **P1-I-PF<sub>6</sub>** und **P2-I-PF<sub>6</sub>**, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 1 % Triton-X100, 100 Äq. CAN und Katalysator ( $10^{-3}$  M).

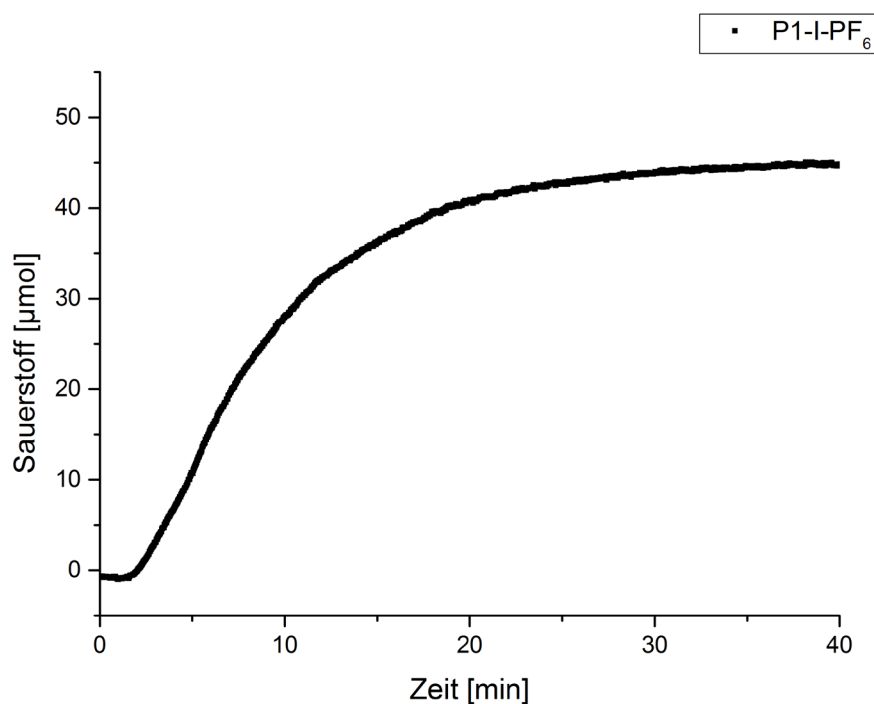
In **Tabelle 7** sind die Umsatzzahlen für die gebildete Menge an Sauerstoff nach acht Stunden Reaktionszeit und die maximalen Umsatzgeschwindigkeiten (TOF) für **P2-I-PF<sub>6</sub>** zusammengefasst. Bei einem Anteil von 1 % des Additivs Triton X-100 ist die höchste katalytische Aktivität zu erkennen. Dabei wird deutlich, dass ein höherer Anteil des Additivs die Katalyse behindert und nur zu sehr niedrigen Umsatzzahlen führt.

**Tabelle 7:** TON nach 8 h und maximale TOF des Katalysators **P2-I-PF<sub>6</sub>** in 1M HNO<sub>3</sub>, 100 Äq. CAN und 1 % Triton X-100.

Anteil an Triton X-100®	TON	TOF <sub>max</sub> [min <sup>-1</sup> ]
0 %	0	0
1%	11	0,0314 (48 min)
5%	1	0,0036 (70 min)

Als alternatives Lösungsmittel stellte sich 2,2,2-Trifluorethanol als besonders effektiv heraus, um die Löslichkeit von **P2-I-PF<sub>6</sub>** in Wasser zu erhöhen. TFE hat die Eigenschaft, dass es als polares Lösungsmittel nur geringe Koordinationseigenschaften zeigt und damit als Konkurrenzligand am Ruthenium nur eine geringe Rolle spielt. Durch die Regeneration des Katalysators im Katalysezyklus wird über die Ru(V)-Oxo-Spezies der Aquakomplex gebildet (mechanistische Betrachtungen sind im Kapitel 3.2.5 zu finden). Bei Anwesenheit von Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril können diese durch die Koordination an das Rutheniumzentrum die katalytische Aktivität stark verringern.

In **Abbildung 48** ist der zeitliche Verlauf der Sauerstoffentwicklung des Referenzkatalysators **P1-I-PF<sub>6</sub>** in 1M HNO<sub>3</sub> unter Zusatz von 5 % TFE und 100 Äq. CAN abgebildet. Auch hier sinkt die katalytische Aktivität leicht durch die Verwendung eines Additivs, ähnlich wie bei der Verwendung von Triton X-100. Es ist anzunehmen, dass doch eine Konkurrenzreaktionen des TFE mit Wasser als Ligand am Ruthenium auftritt, wenn auch im geringeren Maße als mit anderen Lösemitteln. Die TON für Sauerstoff betrug 22,5 nach 40 Minuten und die katalytische Effizienz fiel mit 90 % nur unwesentlich geringer aus als der Wert, der ohne Additivzusatz bestimmt wurde. Diese katalytische Effizienz entspricht auch den Literaturdaten dieser Verbindung mit TFE als Additiv.<sup>[85]</sup> Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass trotz der verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit des Referenzkatalysators **P1-I-PF<sub>6</sub>**, TFE die beste Möglichkeit bietet, die verwendeten Hangmankatalysatoren in Lösung zu bringen und Katalyseexperimente durchzuführen.



**Abbildung 48:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung des **P1-I-PF<sub>6</sub>**, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 5 % TFE, 100 Äq. CAN und Katalysator (10<sup>-3</sup>M).

Durch die Verwendung von TFE in wässriger 1M  $\text{HNO}_3$  konnten nun auch Katalyseexperimente mit dem Komplex **P2-I-PF<sub>6</sub>** durchgeführt werden. Jedoch zeigte sich auch nach längeren Katalysezeiten keine Bildung von Sauerstoff, obwohl der Katalysator in Wasser gelöst werden konnte. Die Veränderung der Konzentration an TFE wirkte sich zunächst nicht auf die katalytische Aktivität des Komplexes **P2-I-PF<sub>6</sub>** aus.

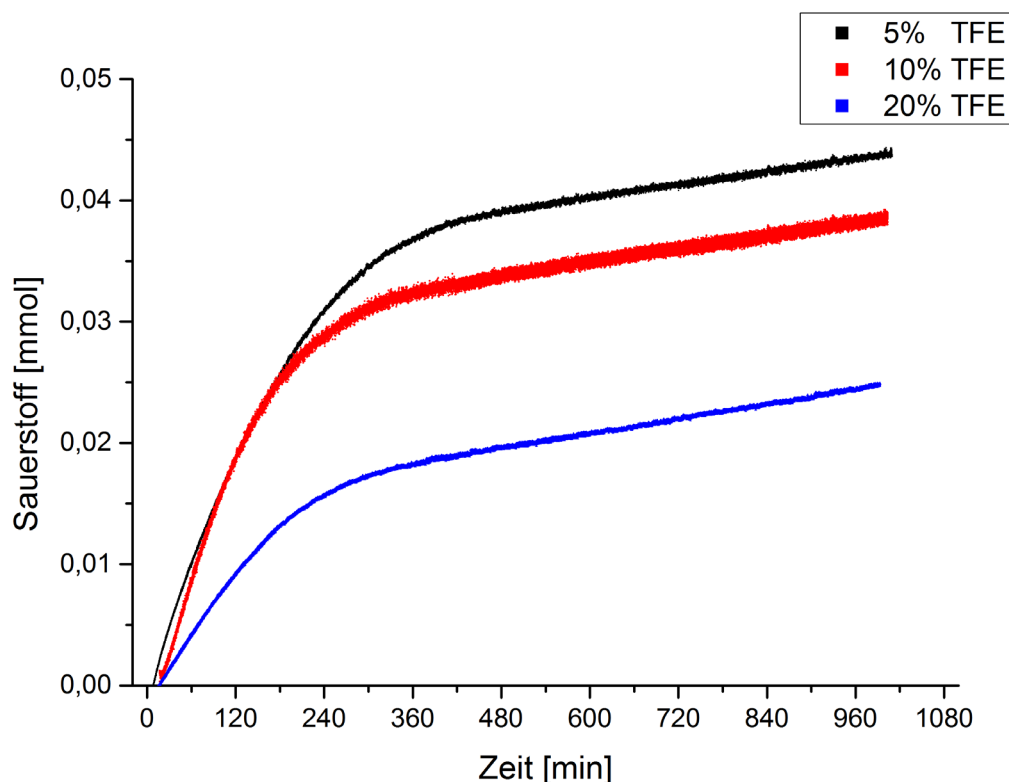
### 3.2.3 Perchlorat als Gegenion bei den Wasseroxidationskatalysatoren P1 und P2

Das Hauptproblem bei den Wasseroxidationskatalysatoren **P2** bestand in ihrer geringen Wasserlöslichkeit. Trotz der Verwendung verschiedener Additive konnte keine bzw. nur eine geringe katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Alternativ wurde zwar versucht, neue Hangmankomplexe mit weniger unpolaren Gruppen (, d.h. ohne die tert-Butyl-Gruppen, was im Rahmen einer Bachelorarbeit verfolgt wurden) und/oder zusätzlichen polaren Funktionen zu entwickeln und aufzubauen, jedoch war es bisher noch nicht möglich, diese neuen Hangmanverbindungen erfolgreich zu synthetisieren.

Eine weitere Möglichkeit bestand im Austausch des nichtkoordinierenden Gegenions, welches durch seine Polarität und seine Sterik die charakteristischen Eigenschaften des Hangmankomplexes beeinflussen könnte. Zu diesem Zweck wurde als Gegenion Perchlorat gewählt. Dazu wurden beide Katalysatorsysteme **P1** und **P2** während der Synthese mehrfach mit  $\text{NaClO}_4$  gefällt, um die Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** zu erhalten.

Die katalytischen Untersuchungen mit den Perchlorat-Komplexen erfolgten unter denselben Bedingungen wie diejenigen mit den entsprechenden  $\text{PF}_6$ -Komplexen. Die Zugabe von mindestens 5 % 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) stellte die Löslichkeit von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in 1M wässriger  $\text{HNO}_3$  sicher, wobei durch optische Betrachtung die vollständige Lösung des Komplexes zu beobachten war. Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der zugesetzten Menge an TFE wurde mit drei unterschiedlichen Mengen (5 %, 10 % und 20 %) bestimmt. In **Abbildung 49** lässt sich die Sauerstoffentwicklung für alle drei Mengen an TFE und unter Zugabe von 100 Äq. CAN erkennen. Deutlich wird hierbei, dass mit größer werdendem Anteil an TFE in Wasser die katalytische Aktivität des Katalysators rapide abnimmt. Die höchste katalytische Aktivität ist somit bei einem Anteil von 5 % TFE in wässriger 1M  $\text{HNO}_3$  zu erkennen (**Tabelle 8**). Daher wurde für die weiteren Katalyseexperimente die Verwendung von 5 % TFE in 1M  $\text{HNO}_3$  als optimale Bedingung gewählt. Bei größeren Mengen an TFE steigt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des aktiven Zentrums durch TFE und behindert so die Katalyse. Außerdem dürfte TFE ebenfalls langsam oxidiert werden, was ebenfalls die Abnahme der katalytischen Aktivität erklärt.



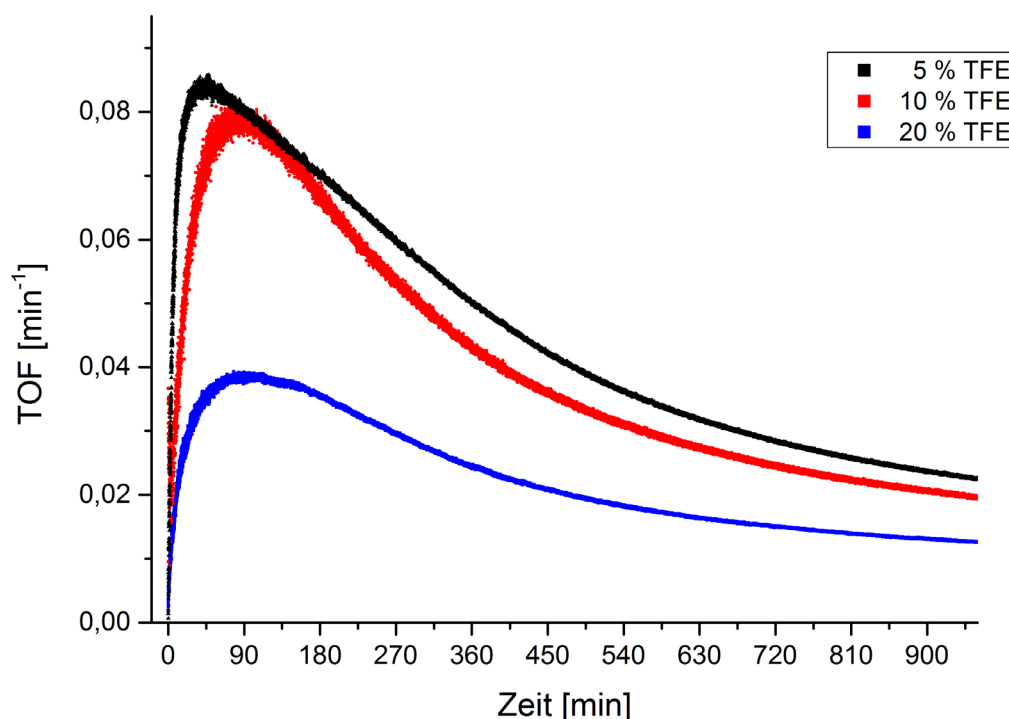


**Abbildung 49:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung mit  $P2-I-ClO_4$ , Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M  $HNO_3$ , 5 %, 10 % und 20 % TFE, 100 Äq. CAN und Katalysator ( $10^{-3}M$ )).

In **Abbildung 50** ist die TOF für alle drei Mengen an TFE (5 %, 10 % und 20 %) über den gesamten Reaktionszeitraum dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die höchste Aktivität bei einem Volumenanteil von 5 % TFE in Wasser erreicht wird. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse in **Tabelle 8** zusammengefasst.

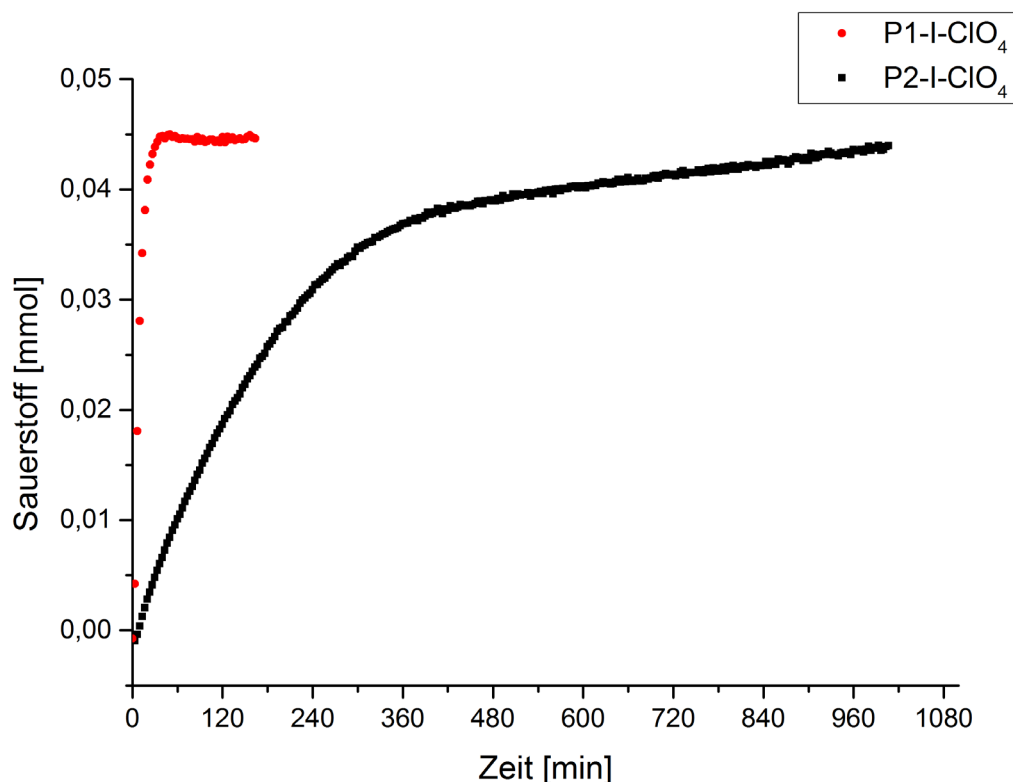
**Tabelle 8:** TON nach acht Stunden und maximale TOF für die katalytische Wasseroxidation mit  $P2-I-ClO_4$  in 1M  $HNO_3$  und TFE.

Anteil an TFE	TON (Zeit)	TOF <sub>max</sub> [min <sup>-1</sup> ] (Zeit)
0 %	0 (8 h)	0
5 %	21,5 (8 h)	0,085 (42 min)
10 %	19,0 (8 h)	0,078 (81 min)
20 %	11,0 (8 h)	0,038 (90 min)



**Abbildung 50:** Umsatzgeschwindigkeit (TOF) von  $P2-I-ClO_4$  ( $TOF = TON/h$ ), Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M  $HNO_3$ , 5 %, 10 % und 20 % TFE, 100 Äq. CAN and Katalysator ( $10^{-3}M$ )).

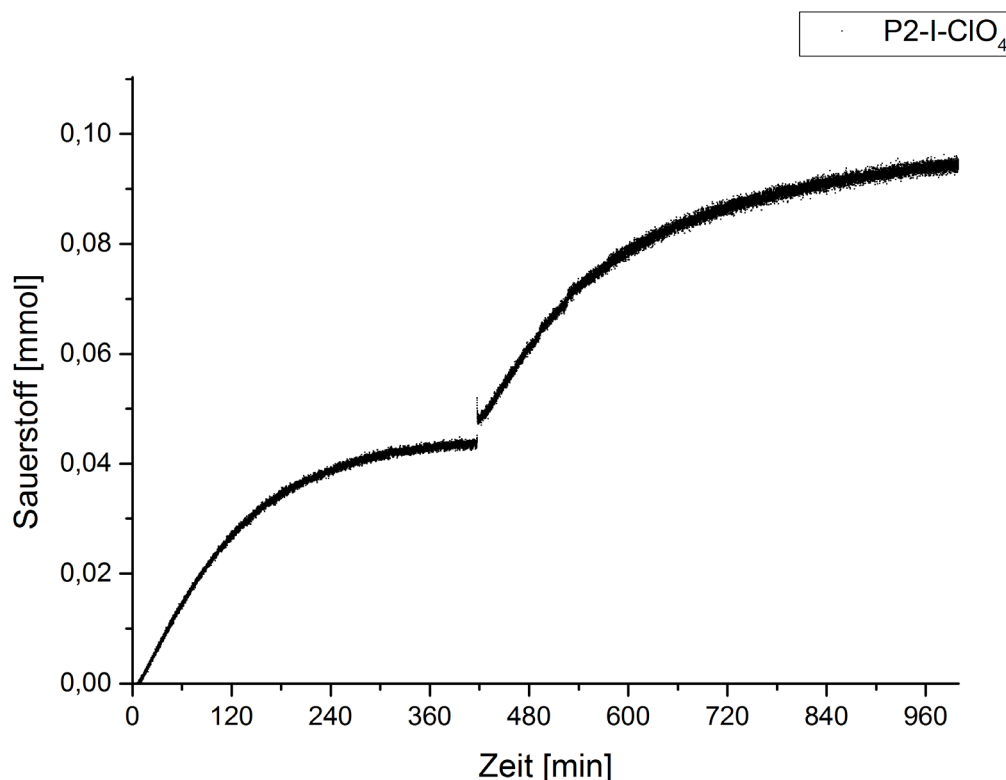
In **Abbildung 51** ist die Sauerstoffentwicklung der Katalysatoren  $P1-I-ClO_4$  und  $P2-I-ClO_4$  unter optimierten Bedingungen dargestellt. Positiv zu vermerken ist bei dieser Betrachtung, dass beide Katalysatoren in ihrer Gesamteffizienz ähnlich gute Resultate lieferten. So lagen die TONs mit 22,5 (nach 1 h) für den Referenzkomplex  $P1-I-ClO_4$  und 21,5 (nach 8 h) für  $P2-I-ClO_4$  nahe am Maximalwert von 25. Zu erkennen ist aber auch, dass der Hangmankomplex  $P2-I-ClO_4$  eine deutlich niedrigere Umsatzgeschwindigkeit als der Referenzkomplex aufweist. Die Ursache dafür ist bei der Hangmanfunktion selbst zu suchen. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei dem Hangmankomplex ein stabiler Übergangszustand geschaffen wird, der eine energetische Senke darstellt und die katalytische Aktivität herabsetzt. Durch die verlangsamte Reaktion bietet dies jedoch die Möglichkeit, einzelne (kurzlebige) Intermediate zu isolieren und zu untersuchen, was im Kapitel 3.2.5 diskutiert wird.



**Abbildung 51:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung mit  $P1-I-ClO_4$  oder  $P2-I-ClO_4$ , Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M  $HNO_3$  mit 10 % TFE und Zusatz von CAN (100 Äq.) und Katalysator ( $1 \cdot 10^{-3} M$ ).

### 3.2.4 Untersuchungen der Stabilität von $P2-I-ClO_4$ während der Wasseroxidationskatalyse

Möglicherweise ist die geringe katalytische Aktivität von  $P2-I-ClO_4$  auf Zersetzungsprozesse des Katalysators zurückzuführen. Um die Langlebigkeit des Katalysators zu bestätigen, wurden in einem weiteren Experiment im Anschluss an die ersten acht Stunden Reaktionszeit weitere 100 Äq. CAN hinzugefügt. In **Abbildung 52** lässt sich die weitere Sauerstoffentwicklung nach der erneuten Zugabe von CAN erkennen. Dabei zeigte sich, dass die katalytische Aktivität nach der zweiten Zugabe von CAN in etwa der entsprach, die bei den ersten 100 Äq. CAN festgestellt wurde. Für die TOF nach der ersten Zugabe von CAN konnte ein Wert von  $0,085 \text{ min}^{-1}$  bestimmt werden; nach der zweiten Zugabe lag die TOF mit  $0,077 \text{ min}^{-1}$  lediglich um 10 % niedriger. Die Umsatzzahl lag nach der zweiten Zugabe bei 22,5 und damit geringfügig höher als bei der ersten Zugabe von 22,3. Die geringe Veränderung der TOF lässt sich mit der erneuten Zugabe des CAN in 0,5 ml 10 % TFE einer 1M  $HNO_3$  erklären, wodurch die ursprüngliche Katalysatorkonzentration verändert wurde. Insgesamt kann man aber aus den Ergebnissen ableiten, dass der Katalysator über den gesamten Katalysezeitraum stabil war und es nur zu einer unwesentlichen Zersetzung kam.

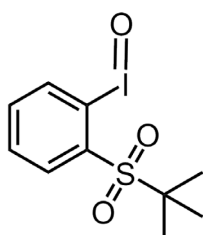


**Abbildung 52:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung von **P2-I-CIO<sub>4</sub>**, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 10 % TFE, 100 Äq. CAN und Katalysator ( $10^{-3}$  M); nach acht Stunden wurden erneut 100 Äq. CAN dazugegeben.

Katalytische Untersuchungen bei anderen pH-Werten konnten nicht durchgeführt werden, da keine geeigneten Oxidationsmittel im wässrigen Medium bei pH-neutralen Bedingungen zur Verfügung standen. Es ist aber zu erwarten, dass der Katalysator **P2-I-CIO<sub>4</sub>** bei sehr niedrigen pH-Werten durchgängig protoniert vorliegt. Da die Hangmanfunktion jedoch auch als Protonenshuttle fungieren soll, ist die höchste katalytische Aktivität am Äquivalenzpunkt, d.h. etwa beim  $pK_s$ -Wert der Carbonsäurefunktion, zu erwarten. Da die Untersuchungen im Bereich der homogenen Katalyse nicht den erwarteten positiven Einfluss der Hangmanfunktion bestätigen konnten und die Problematik der Wasserlöslichkeit und der damit verbundenen Zugabe von Additiven einen negativen Effekt vermuten ließen, wurden weitere Untersuchungen mit der Verwendung des Katalysators in heterogenen Systemen unter elektrokatalytischen Bedingungen durchgeführt, worauf in Kapitel 3.2.7 eingegangen wird. Ein weiterer wichtiger Faktor war dadurch die Variationsmöglichkeit des pH-Wertes über einen großen Bereich.

### 3.2.5 Mechanistische Untersuchungen am Wasseroxidationskatalysator **P2-I-ClO<sub>4</sub>**

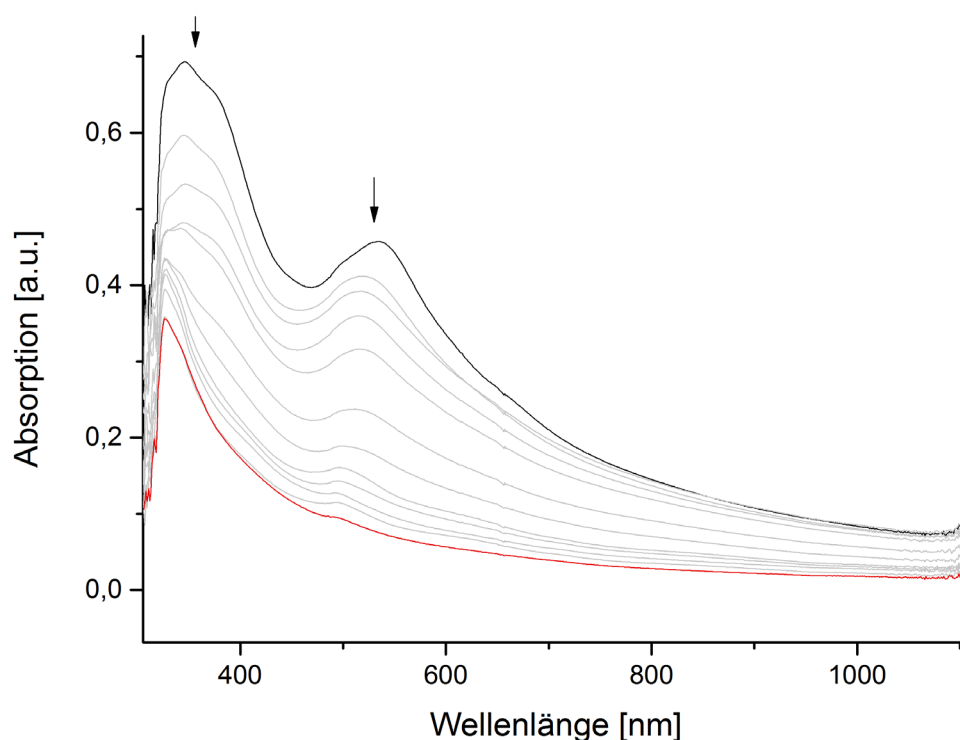
Mittels zeitaufgelöster UV-Vis Spektroskopie wurden mechanistische Untersuchungen mit dem Hangmankomplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** durchgeführt. Die schrittweise Oxidation des Hangmankomplexes sollte verfolgt werden, um Informationen über die Struktur hochvalenter Rutheniumoxo-Intermediate zu erhalten. Anschließend sollte der oxidierte Komplex durch die Zugabe von 1,10-Dihydroanthracen (DHA) auf seine Fähigkeit hin, ein H-Atom zu abstrahieren, getestet werden. Durch die Zugabe von Triphenylphosphan (PPh<sub>3</sub>) sollte weiterhin seine Fähigkeit, ein Sauerstoffatom zu übertragen, untersucht werden. Erste Experimente wurden in den Lösungsmitteln DCM und THF durchgeführt.



**Abbildung 53: Struktur von löslichem Iodosobenzol (<sup>5</sup>PhIO).**

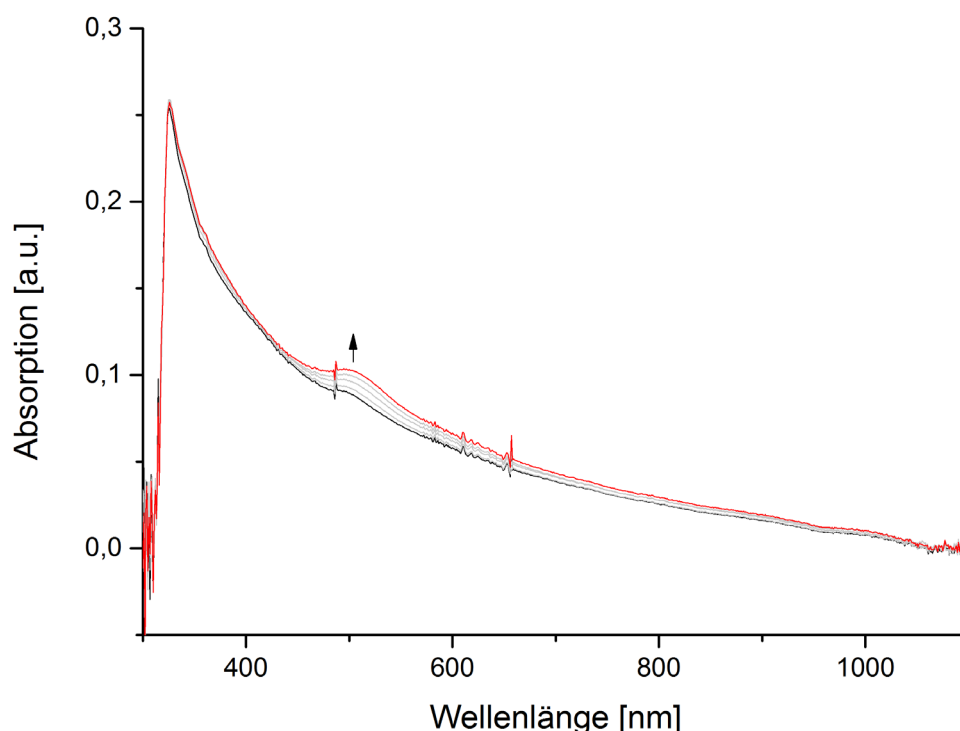
Die Verwendung von löslichem Iodosobenzol (<sup>5</sup>PhIO, **Abbildung 53**), um eine Ru<sup>IV</sup>=O Spezies zu erzeugen, waren in verschiedenen Temperaturbereichen nicht erfolgreich. Auch bei einem großen Überschuss an <sup>5</sup>PhIO und längeren Reaktionszeiten von mehr als sechs Stunden wurde nicht die gewünschte Oxidation beobachtet. Da mit <sup>5</sup>PhIO das Rutheniumzentrum nicht oxidiert werden konnte, wurde versucht mit stärkeren Oxidationsmitteln wie dem Thianthrenradikalkation und dem Nitrosylkation in MeCN das Ziel zu erreichen. Allerdings führten auch diese Experimente nicht zu einer Oxidation des Rutheniummetallzentrums.

Da die Oxidationsreaktionen in organischen Lösungsmitteln nicht zum Erfolg führten, wurde versucht höher valente Rutheniumoxospezies durch Oxidation in Wasser unter Katalysebedingungen zu erzeugen und zu identifizieren. Dazu wurde der Hangmankomplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in 1M HNO<sub>3</sub> mit 10 % Anteil 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) durch die Zugabe von Cer<sup>IV</sup>-ammoniumnitrat (CAN) schrittweise oxidiert. In **Abbildung 54** ist der zeitliche Verlauf der Änderung der Absorption von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** während der Reaktion mit einem Äquivalent CAN zu sehen. Die Intensität der MLCT-Bande bei 503 nm nimmt innerhalb von fünf Minuten stark ab. Diese Veränderung wurde bereits in den Arbeiten von T. J. MEYER *et al.*, sowie BERLINGUETTE *et al.* beobachtet und kann der Oxidation von Ru<sup>II</sup> zu Ru<sup>III</sup> zugeordnet werden.<sup>[53d, 78]</sup>



**Abbildung 54:** UV-Vis Spektrum von P2-I-ClO<sub>4</sub> vor (schwarz) und nach (rot) der Zugabe von einem Äquivalent CAN, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 10 % TFE und Katalysator ( $2 \cdot 10^{-5}$  M).

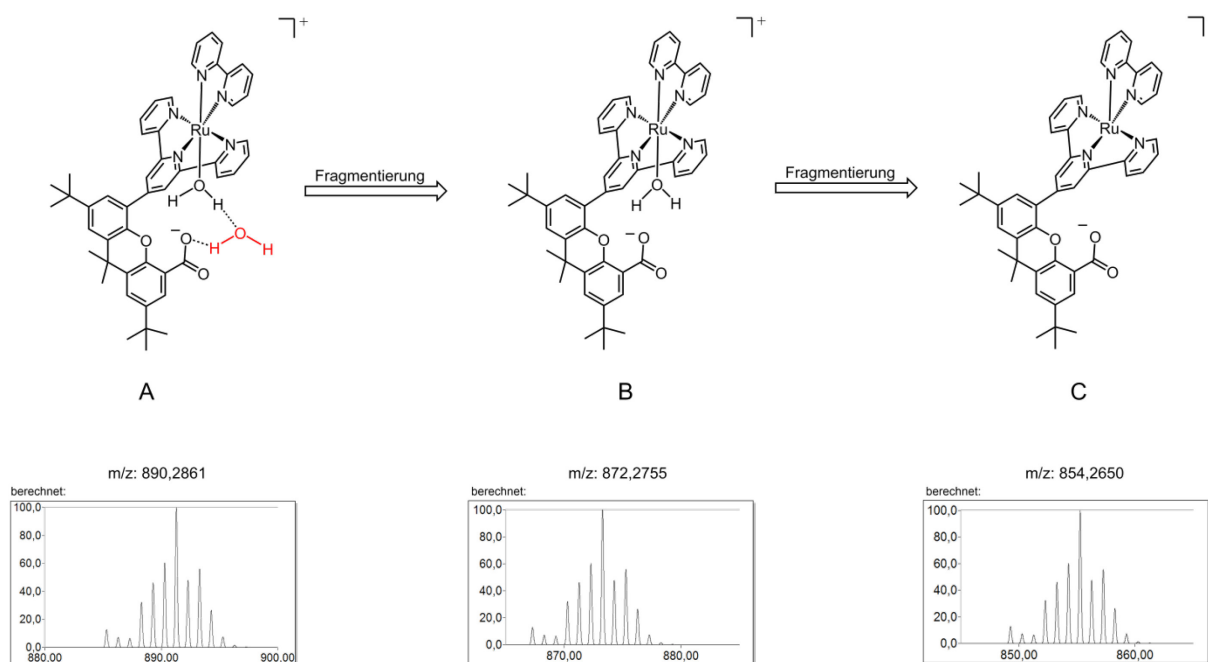
Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents CAN ließ sich der bereits oxidierte Komplex noch einmal zu einer hochvalenten Ruthenium(IV)oxospezies oxidieren. Der Verlauf dieser Oxidation ist in **Abbildung 55** dargestellt, bei dem sich über einen Zeitraum von zwei Stunden eine neue Absorptionsbande bei 536 nm bildete. Es ist davon auszugehen, dass bei der ersten Oxidation die Ru<sup>III</sup>-OH Spezies und nach Zugabe eines weiteren Äquivalents die Ru<sup>IV</sup>=O Spezies entsteht, so wie es bereits in der Literatur von BERLINGUETTE *et al.* diskutiert wurde.<sup>[53d]</sup> Bei der Zugabe eines dritten Äquivalents ließ sich keine weitere Oxidation des Rutheniumzentrums beobachten. Auch eine größere Menge an CAN führte zu keiner weiteren Veränderung der UV-Vis-Spektren.



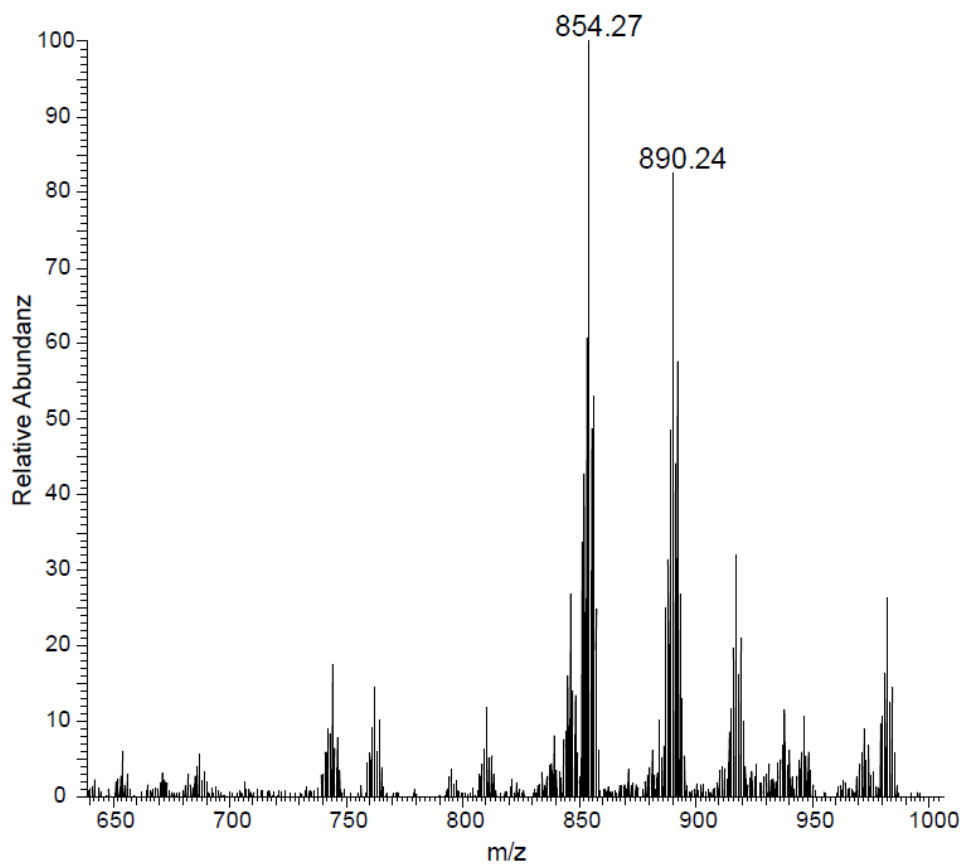
**Abbildung 55:** UV-Vis Spektrum vor (schwarz) und nach (rot) der Zugabe eines zweiten Äquivalents CAN zur einfach oxidierten Ru(III)-hydroxospezies, Reaktionsbedingungen: 2 ml 1M HNO<sub>3</sub>, 10 % TFE und Katalysator ( $2 \cdot 10^{-5}$  M).

### 3.2.6 Untersuchung der Intermediate von P2-I-ClO<sub>4</sub> während der Katalyse

Für die Bestimmung von Intermediaten während der katalytischen Wasseroxidation mit Hilfe von Massenspektrometrie wurden Proben der Reaktionslösung mittels MALDI-MS/MS untersucht. Für die Katalyse wurden 7 ml einer  $2 \cdot 10^{-5}$  M Lösung von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in 1M HNO<sub>3</sub> (10 % Anteil 2,2,2-Trifluorethanol) mit 100 Äq. CAN versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 120 min sollten etwa 2/3 des zugesetzten CAN verbraucht sein und ein Gemisch aller gebildeten Zwischenstufen vorliegen. Für die nun folgenden massenspektrometrischen Untersuchungen wurde ein Teil der Reaktionslösung ohne vorherige Aufarbeitung direkt analysiert. In **Abbildung 57** ist das Gesamtspektrum nach einer Reaktionszeit von 120 min dargestellt, dabei wurden die Massen 890 m/z und 854 m/z detektiert und können den Komplexen **A** und **C** in **Abbildung 56** zugeordnet werden. Bei dem Komplex **A** handelt es sich um den deprotonierten **P2**-Komplex mit einem Wasser-Liganden am Rutheniumzentrum sowie einem eingelagerten Wassermolekül [(**P2-H<sub>2</sub>O**)H<sub>2</sub>O] und bei Komplex **C** um **P2** ohne sechsten Liganden, welcher durch Fragmentierung im MALDI entstanden ist. In **Abbildung 59** ist das Spektrum nach der erneuten Fragmentierung der Masse um 890 m/z zu erkennen. Dabei wird die fragmentierte Masse von **C** deutlich welche aus **A** entstanden war.

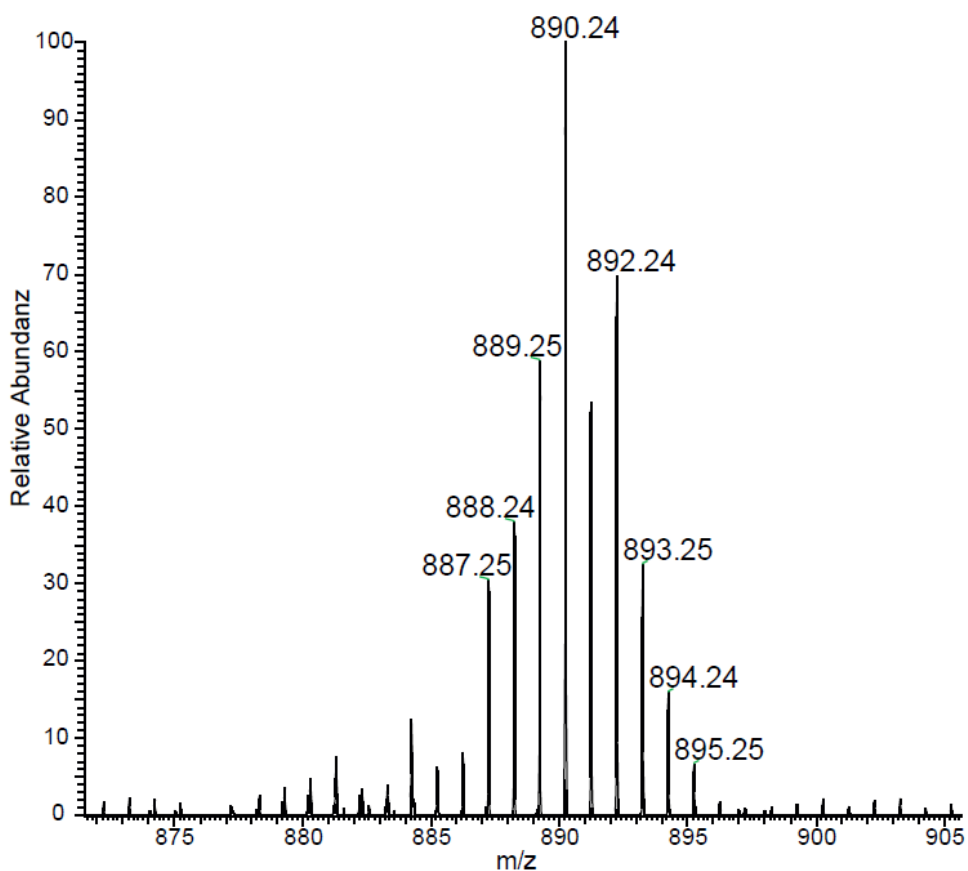


**Abbildung 56: Schrittweise Fragmentierung von P2-I-ClO<sub>4</sub> im MALDI-MS/MS Experiment.**

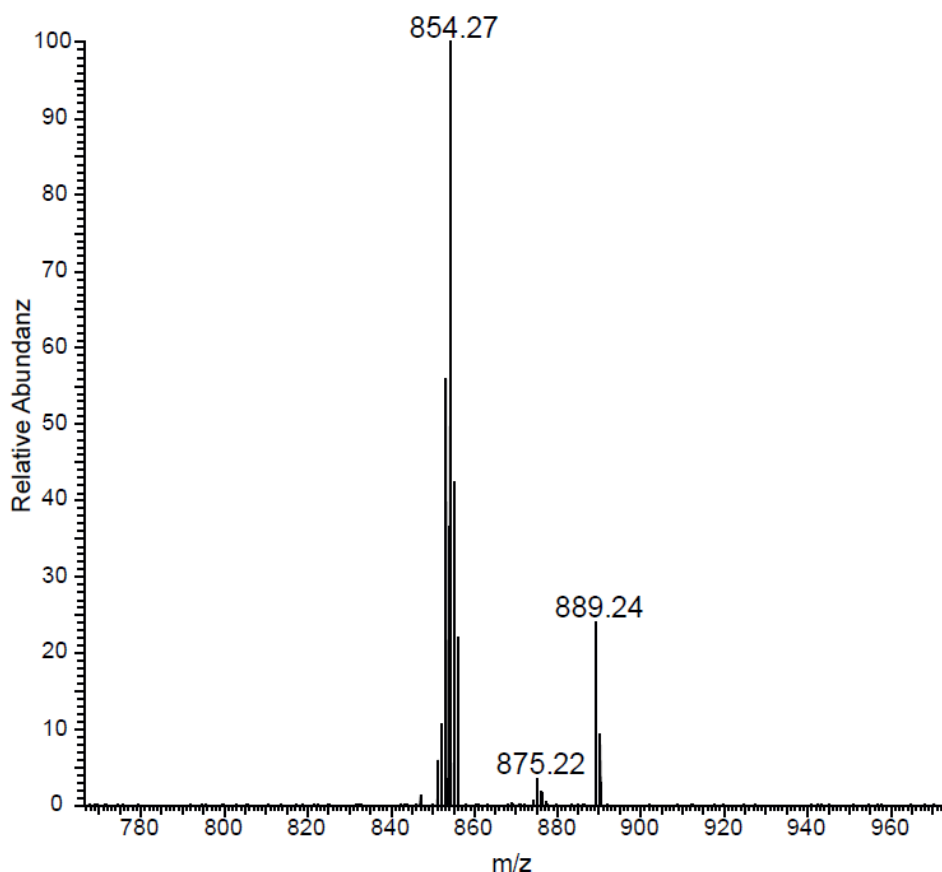




**Abbildung 57: MALDI-MS Spektrum der Reaktionslösung nach einer Katalysezeit von 120 min, Reaktionsbedingungen: 7 ml einer  $2 \cdot 10^{-5} M$  Lösung von  $P2-I-ClO_4$  in 1M  $HNO_3$  (10 % Anteil 2,2,2-Trifluorethanol) mit 100 Äq. CAN.**



**Abbildung 58: MALDI-MS Isotopenmuster des Fragments A im Gesamtspektrum der Reaktionslösung nach einer Katalysezeit von 120 min, Reaktionsbedingungen: 7 ml einer  $2 \cdot 10^{-5} M$  Lösung von  $P2-I-ClO_4$  in 1M  $HNO_3$  (10 % Anteil 2,2,2-Trifluorethanol) mit 100 Äq. CAN.**



**Abbildung 59:** MS/MS Fragmentierung des Massenpeaks bei 890,25 m/z.

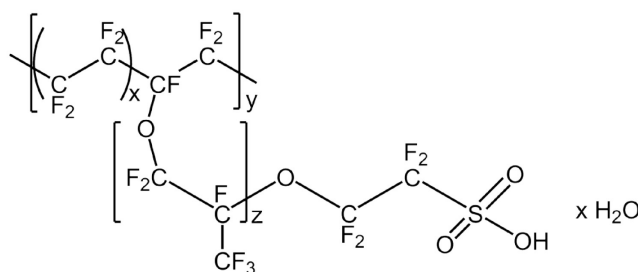
### 3.2.7 Heterogene katalytische Wasseroxidation

Die Verwendung von Wasseroxidationskatalysatoren in einem homogenen System, im Vergleich zum heterogenen System, ist deutlich einfacher durchführbar und die Verbindungen lassen sich einfach modifizieren. Des Weiteren können die Reaktionsbedingungen schnell variiert werden und mittels einfacher Analysemethoden lassen sich Hinweise auf den Reaktionsmechanismus ermitteln. Die Verwendung eines Katalysators in heterogenen Systemen ist im Gegensatz dazu deutlich praxisorientierter und kann bestimmte Nachteile der homogenen Katalyse, wie z.B. Löslichkeitsprobleme, umgehen. Für die Immobilisierung eines homogenen Katalysators in einem heterogenen System muss zunächst ein geeignetes Oberflächenmaterial gefunden werden. Innerhalb dieser Arbeit wurden unter anderem Stahl, Nickel, FTO und ITO eingesetzt. Diese Oberflächenmaterialien sollten unter den vorher definierten Reaktionsbedingungen stabil sein und eine möglichst geringe eigene katalytische Aktivität aufweisen, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen. Ein weiterer Punkt ist die Anknüpfung des Komplexes auf der Oberfläche, welche mittels Chemie- bzw. Physisorption stattfinden kann. Häufig erfolgt die Anbindung eines molekularen Katalysators an eine (oxidische) Oberfläche mittels einer Ankerfunktion am Komplex in Form einer Carbon- oder Phosphorsäuregruppe, welche gut mit der Oberfläche der Elektrode wechselwirkt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Phosphorylierung des Xanthenrückgrates ausgeschlossen, da die Phosphorsäuregruppen bzw. das Methylesterderivat die anschließende Bromierung und selektive Funktionalisierung deutlich erschwert und das bestehende Hangmansystem in seinen Eigenschaften deutlich verändert hätte. Daher wurde versucht, die bestehende Hangmanverbindung auf der Oberfläche einer Elektrode ohne größere Modifikation an der Ligandensphäre zu fixieren.

Der  $pK_s$ -Wert der Carbonsäurefunktion des Hangmankomplexes **P2-I-ClO<sub>4</sub>** dürfte zwischen den für organische Carbonsäuren typischen Werte von zwei und fünf liegen.<sup>[90]</sup> Da am Äquivalenzpunkt die Hangmanfunktion teilweise protoniert und deprotoniert vorliegt, sollte **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in diesem Bereich die größte katalytische Aktivität zeigen, da die Protonenshuttle-Aufgabe bestens erfüllt werden kann. Sämtliche Katalyseuntersuchungen unter homogenen Reaktionsbedingungen wurden allerdings bei einem pH-Wert von 1,0 durchgeführt, da die Verwendung von CAN die Oxidation des Komplexes ermöglichte und dieses Oxidationsmittel nur in stark sauren Lösungen stabil ist. Eine Variation des pH-Wertes war somit nicht möglich, da kein anderes Oxidationsmittel gefunden werden konnte, was bei höheren pH-Werten genug Oxidationskraft besaß, um die Wasseroxidationskatalyse mit **P2-I-ClO<sub>4</sub>** zu bewerkstelligen.

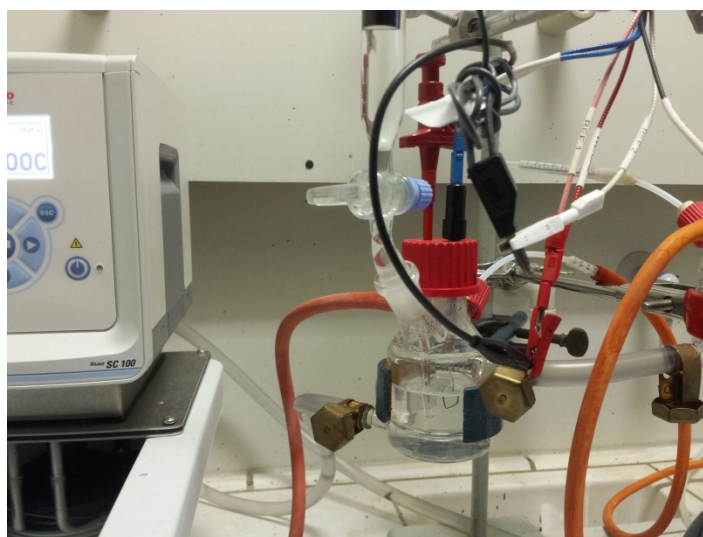
Aus diesem Grund wurden die Komplexe **P1** und **P2** auf einer Elektrode immobilisiert, um anschließend elektrokatalytische Untersuchungen über einem großen pH-Bereich durchführen zu können. Als Elektrodenmaterialien standen Stahl, Nickel, FTO und ITO zur Verfügung. Da eine reine Physisorption der Komplexe an diesen Elektroden aber mechanisch instabile Schichten ergab, wurde auf die Verwendung einer Polymermembran zurückgegriffen. In der Literatur wird für ähnliche Immobilisierungen sehr häufig das Polymer Nafion verwendet.<sup>[91]</sup> Bei Nafion handelt es sich um ein sulfoniertes Tetrafluorethylenpolymer (**Abbildung 60**), in welches die Rutheniumverbindungen eingelagert werden konnten. Nafion ermöglicht eine schnelle Diffusion von Wasser und ist selektiv leitend für Protonen, wodurch es ideal als Membran für die Verbindung von Elektrode und Katalysator geeignet ist.



**Abbildung 60:** vereinfachte Struktur von Nafion ( $x = 5 - 13,5$ ;  $y = \text{ca. } 1000$ ;  $z = 1,2,3 \dots$ ).

In den verwendeten Literaturquellen ließ sich kein detailliertes Herstellungsverfahren für die Beschichtung der Elektroden mit Nafion finden, da dort lediglich die Ergebnisse von bereits

beschichteten Elektroden vorgestellt wurden. Daher musste in ersten Versuchen ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, um die Rutheniumkomplexe in eine Nafionschicht einzulagern und auf einer Elektrode zu immobilisieren. Als geeignet erwies sich dabei das Dipcoating-Verfahren. Beim Dipcoating-Verfahren handelt es sich um eine Tauchbeschichtung, bei der die Elektrode zunächst in eine Lösung des Polymers getaucht wird und beim Herausziehen eine dünne Nafion-Schicht auf der Elektrode zurückbleibt. Um möglichst dünne Schichten zu bilden, wurden verschiedene Konzentrationen von Nafion in Methanol hergestellt. Methanol wurde verwendet, da dies ein leicht flüchtiges Lösungsmittel ist und daher die anschließende Trocknung der Oberfläche zur Bildung der Nafionschicht zügig erfolgte. Es konnte gezeigt werden, dass bei verschiedenen Nafion-Konzentrationen (0,1 Gew-% - 10 Gew-%) keine Unterschiede bei potentiostatischen Messungen für die gemessene Stromstärke zu beobachten waren. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration keinen großen Einfluss auf die daraus resultierende Schichtdicke und dem damit verbundenen Eigenwiderstand hat. Daher wurde eine Nafionkonzentration von 0,5 Gew.-% verwendet, um im nächsten Schritt den Rutheniumkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** zu immobilisieren. Für diesen Schritt wurde die Elektrode in eine methanolische Lösung des Gemischs aus Polymer und Rutheniumkomplex getaucht und für 30 Minuten darin belassen. Die beschichteten Elektroden wurden in einer Dreielektrodenanordnung in einer selbstgebauten 50 ml großen Messzelle platziert (**Abbildung 61**) und zunächst cyclovoltammetrisch, später potentiostatisch, untersucht.



**Abbildung 61: Katalysesetup für potentiostatische und cyclovoltammetrische Messungen.**

Als Elektrodenmaterial wurde anfänglich eine dünne Stahlfolie mit 0,5 mm Dicke gewählt, wobei die Elektrodengröße auf 20x15 mm begrenzt wurde. Anschließend wurde die Elektrode vollständig mit Tesafilm beklebt und vordefinierte Flächen von 10x10 mm für die Katalysatorbeladung und 5x5 mm

für die Kontaktfläche wieder freigelegt. Die beiden Flächen sind gut in **Abbildung 62** zu erkennen; grün umrandet ist die Fläche mit Katalysatorbeschichtung und rot die Kontaktfläche zum Elektrolysesetup.



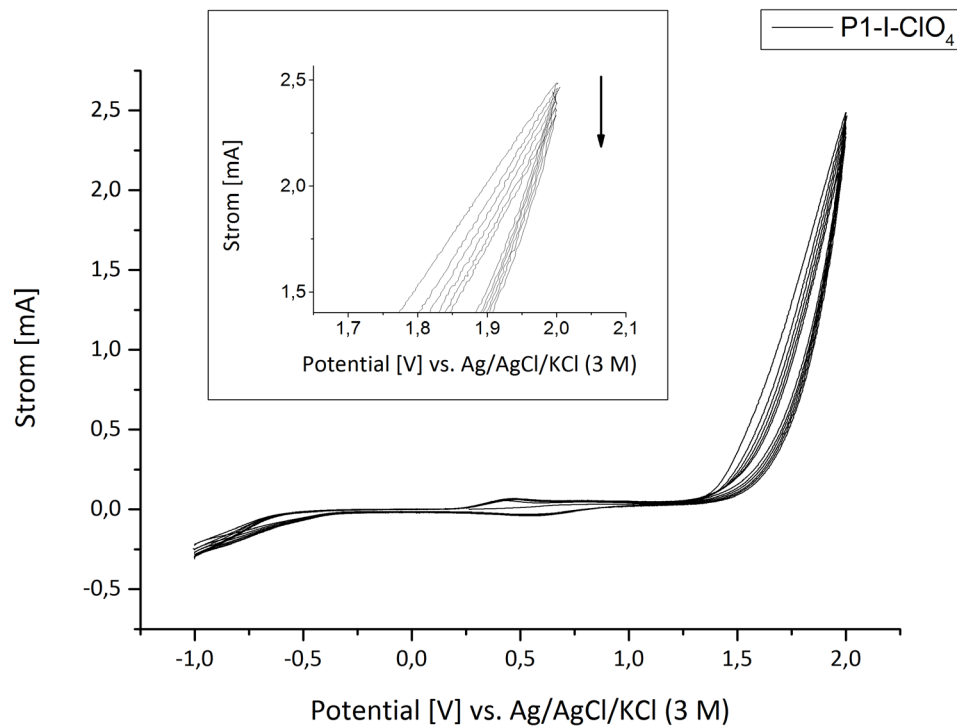
**Abbildung 62: Beispiel einer Elektrode (Stahl).**

Nach der Beschichtung mit dem zuvor erwähnten Dipcoating-Verfahren erfolgten die ersten Katalyseexperimente. Die Stahl-Elektrode wurde soweit in die pH-gepufferte Lösung getaucht, dass die Katalysatorfläche vollständig benetzt war und über die kleinere Kontaktfläche wurde die Elektrode mit dem Potentiostat verbunden. Durch das Anlegen eines Potentials zwischen der beschichteten Elektrode und der Gegenelektrode (Platindraht) wurde die katalytische Reaktion gestartet. Dabei zeigten die ersten Sauerstoffentwicklungsexperimente, dass die präparierten Nafionschichten nicht stabil waren. Die aufgetragene Nafionschicht mit dem eingelagerten Komplex wurde von dem gebildeten Sauerstoff von der Elektrode abgelöst. Die Vermutung bestand, dass die hohen Konzentrationen des Katalysators in der Nafionschicht für das Ablösen verantwortlich waren. Dies ließ sich durch eine Variation der Beschichtungsmethode verbessern.

Bei den nun optimierten Bedingungen wurde die Elektrode im ersten Schritt mittels Dipcoating-Verfahren mit Nafion in einer 0,5 Gew.-% Methanollösung beschichtet. Dafür wurde die Elektrode für 60 Sekunden in die Nafionlösung getaucht und im Anschluss zügig in eine Phosphatpufferlösung pH = 7 überführt und darin gelagert. Die Nafionschicht darf nicht austrocknen, da sie sonst nicht mehr stabil an der Elektrode anliegt und porös werden würde. Im nächsten Schritt wurde die Elektrode für 24 Stunden in der Pufferlösung belassen, wodurch die Nafionschicht aufquoll und wasser- sowie sauerstoffdurchlässig wurde. Im anschließenden Schritt fand die Katalysatorbeladung über einen Zeitraum von 30 Minuten in einer Lösung (Wasser/MeOH 1:2) der Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** bzw. **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (0,7M) statt. Um ein Austrocknen der fertigen Schichten zu vermeiden, wurden die Elektroden bis zu ihrem Einsatz in der Katalyse erneut in dem jeweiligen Phosphat- bzw. Citrat-Puffer gelagert, in dem die spätere Katalyse stattfinden sollte (pH = 3 - 10).

Die nach dem verbesserten Beschichtungsverfahren hergestellten Elektroden wurden auf ihre Stabilität und Aktivität für die katalytische Wasseroxidation mittels cyclovoltammetrischer

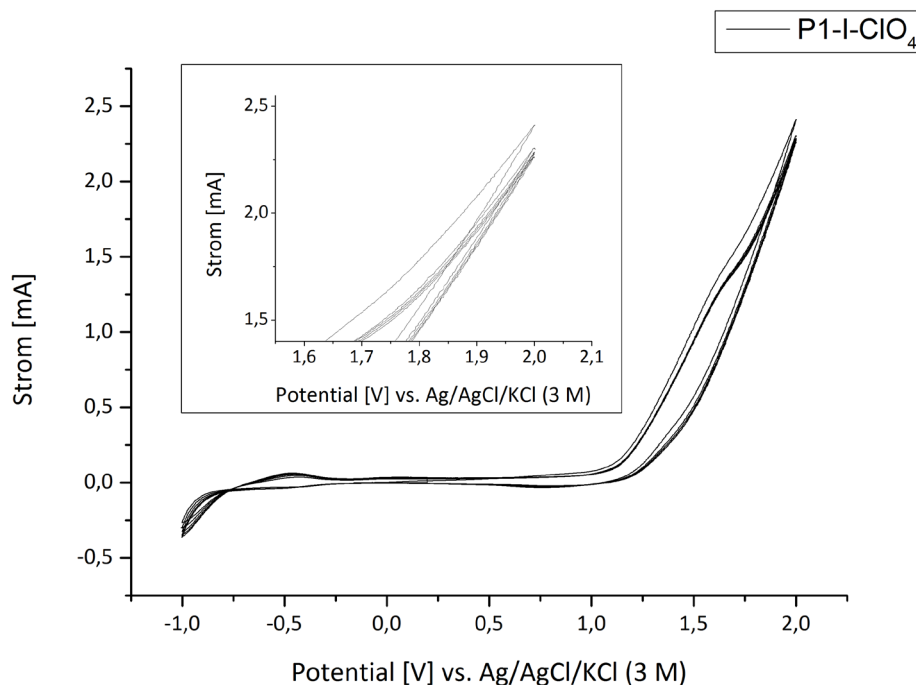
Messungen hin untersucht. In **Abbildung 63** ist das CV der Stahlelektrode in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung bei pH fünf dargestellt. Es wird deutlich, dass der Strom mit jedem Zyklus, der durchlaufen wird, abnimmt. Dies deutet auf die Instabilität der Beschichtung auf der Elektrode hin. Bei genauerer optischer Betrachtung der Oberfläche nach mehreren durchlaufenen Zyklen war zu erkennen, dass sich kleine Teile der Nafionschicht mit dem Katalysator von der Oberfläche gelöst hatten.



**Abbildung 63:** Cyclovoltammogramm von P1-I-ClO<sub>4</sub> bei pH = 5 in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung, Scanrate 100 mV/s, Anzahl der Scans: 6, Stahlfolie als Elektrodenmaterial.

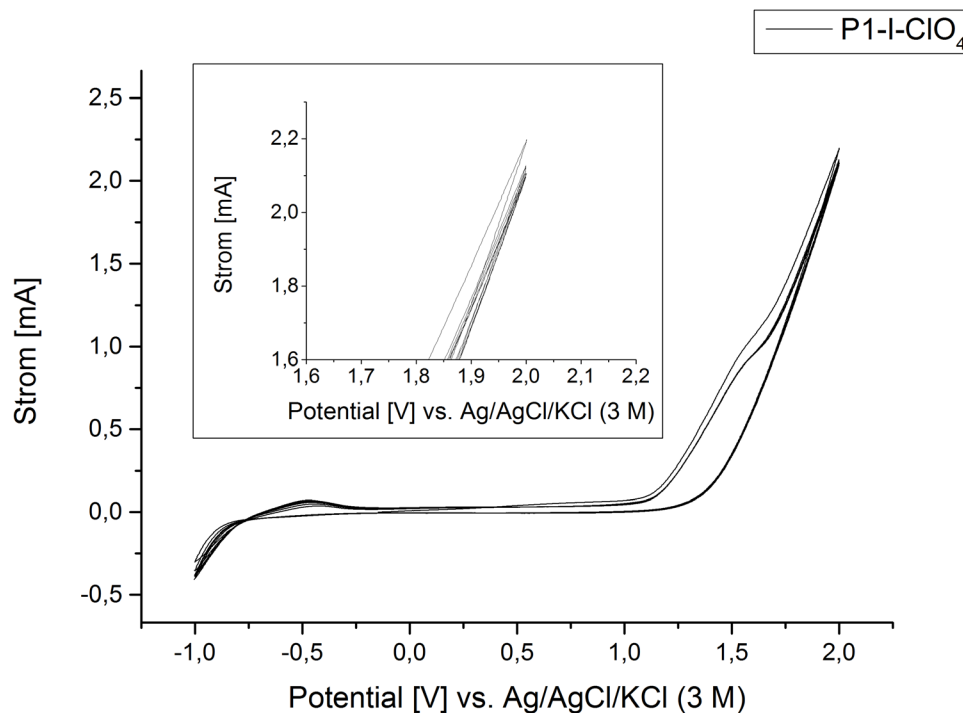
Anstelle der Stahlfolie wurde als zweites eine Nickelfolie als Elektrodenmaterial verwendet und mittels desselben verbesserten Verfahrens beschichtet. In **Abbildung 64** ist das CV der beschichteten Nickelfolie bei einem pH-Wert von fünf in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung dargestellt. Im direkten Vergleich mit dem CV der Stahlfolie (**Abbildung 63**) ist zu erkennen, dass der Strom nach dem zweiten Zyklus konstant bleibt, was für eine stabile Beschichtung spricht. Der Grund für den höheren Strom im ersten Zyklus kann einer Aufladung der Elektrode zugeordnet werden. Daraufhin wurden mehrere Elektroden hergestellt, um Messungen bei den pH-Werten 1, 3, 5, 6, 7 und 10 durchführen zu können; diese wurden in den jeweiligen Pufferlösungen gelagert. Nach einem Zeitraum von 48 h Lagerzeit konnte eine Verfärbung der Elektroden Verwendung niedriger pH-Werte (eins und drei) beobachtet werden. Dies spricht für eine Oxidation der Nickelelektroden selbst und bedeutet, dass die aufgetragene Nafionschicht die Elektrode nicht vor der Oxidation bei niedrigen pH-Werten

schützt. Somit konnte auch die Nickelfolie trotz der Stabilität der Nafionschicht nicht als Elektrodenmaterial verwendet werden, da für den Vergleich der Katalyseeigenschaften beider Komplexe, **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>**, niedrige pH-Werte essentiell sind.



**Abbildung 64:** Cyclovoltammogramm von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** bei pH = 5 in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung, Scanrate 100 mV/s, Anzahl der Scans: 6, Nickelfolie als Elektrodenmaterial.

Als drittes Elektrodenmaterial wurde mit FTO (Fluor-dotiertes-Zinnoxid) beschichtetes Glas getestet. Auch wenn nur eine Seite der verwendeten Glaselektroden elektrisch leitend war, wurden trotzdem vor der Beschichtung beide Seiten mit Tesafilm abgeschirmt, um Kriechströme zu eliminieren. Nachdem die Kontakt- und Katalysatorfläche freigelegt wurden, erfolgte die Beschichtung mit Nafion und den Katalysatoren unter den weiter oben bereits beschriebenen optimierten Bedingungen. Die Untersuchung der Stabilität der Schichten mittels CV bei pH = 7 ist in **Abbildung 65** dargestellt. Man erkennt wieder den erhöhten Strom im ersten Zyklus, welcher sich bereits nach dem zweiten Zyklus stabilisierte, wodurch die Stabilität der mit Katalysator beschichteten Nafionschicht nachgewiesen werden konnte. Eine Lagerung bei unterschiedlichen pH-Werten ergab keine visuelle Veränderung. Aufgrund dieser ersten positiven Ergebnisse erschienen die mit FTO beschichteten Glaselektroden als Elektrodenmaterial für die Beschichtung mit Nafion und den Rutheniumkatalysatoren geeignet.



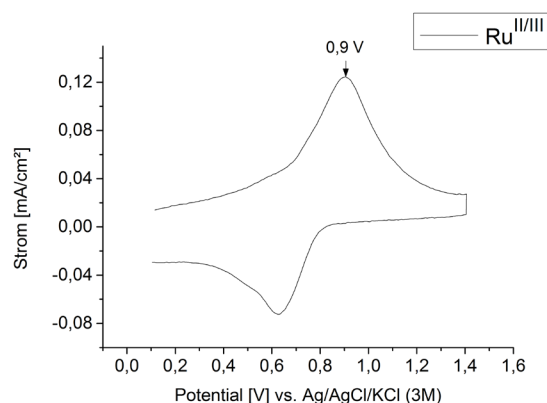
**Abbildung 65:** Cyclovoltammogramm von P1-I-ClO<sub>4</sub> bei pH = 7 in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung, Scanrate 100 mV/s, Anzahl der Scans: 6, mit FTO auf Glas als Elektrodenmaterial.

### 3.2.8 Bestimmung der Katalysatormenge auf der Elektrode

Die Bestimmung der immobilisierten Menge der Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** ließ sich mittels potentiostatischer Messungen erreichen. Dazu wurde zuerst eine FTO beschichtete Glaselektrode mittels Dipcoating-Verfahren unter den zuvor beschriebenen Bedingungen mit Nafion überzogen, welche im Anschluss mit einer des sehr hohen Konzentration des Katalysators 10M Lösung (in Wasser/MeOH 1:2) beschichtet wurde. Durch die erhöhte Konzentration an Katalysator auf der Oberfläche konnte das Redoxpaar Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> bei 0,76 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M) identifiziert werden (**Abbildung 66**).

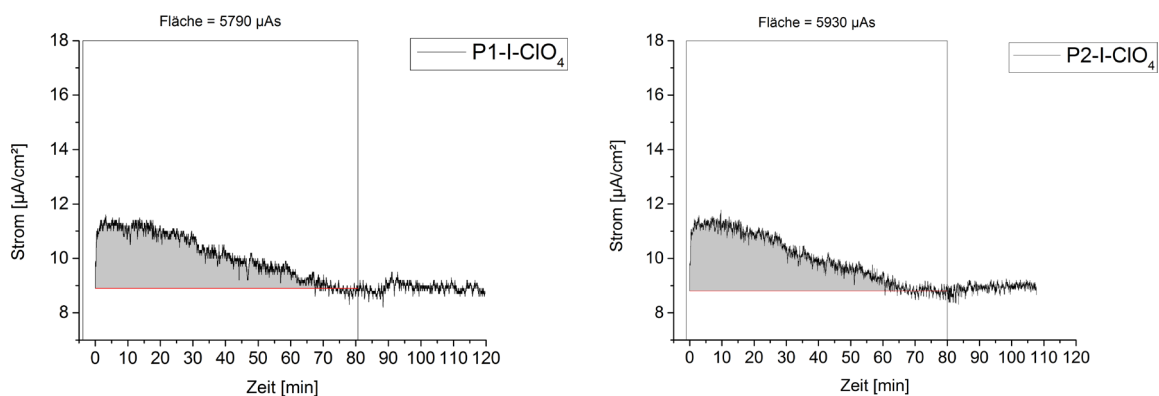


## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 66: Oxidationsereignis von  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  in 0,1M Pufferlösung pH = 3.**

Um die Katalysatormenge auf den FTO-Elektroden zu bestimmen, die für die katalytischen Experimente verwendet wurden, wurde mittels chrono-amperometrischer Messung das Potential bei 1,2 V entsprechend dem Oxidationsereignis zur Bildung von  $\text{Ru}^{\text{III}}$  konstant gehalten. Aus der benötigten Menge an Elektronen, die bei der vollständigen Oxidation der Rutheniumzentren freigesetzt wurden, ließ sich die elektrische Ladung  $Q$  bestimmen, welche Rückschlüsse auf die Katalysatormenge zulässt. Ein Coulomb entsprechen etwa  $6,241 \cdot 10^{18}$  Elektronen und damit der Anzahl der Moleküle für die Oxidation des Rutheniums.

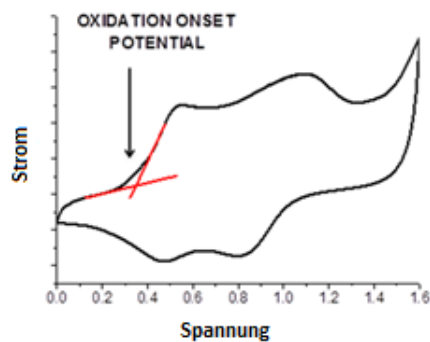


**Abbildung 67: Chrono-amperometrische Messung zur Oxidation von  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , um die Katalysatormenge  $\text{P1-I-ClO}_4$  (links) bzw.  $\text{P2-I-ClO}_4$  (rechts) zu bestimmen.**

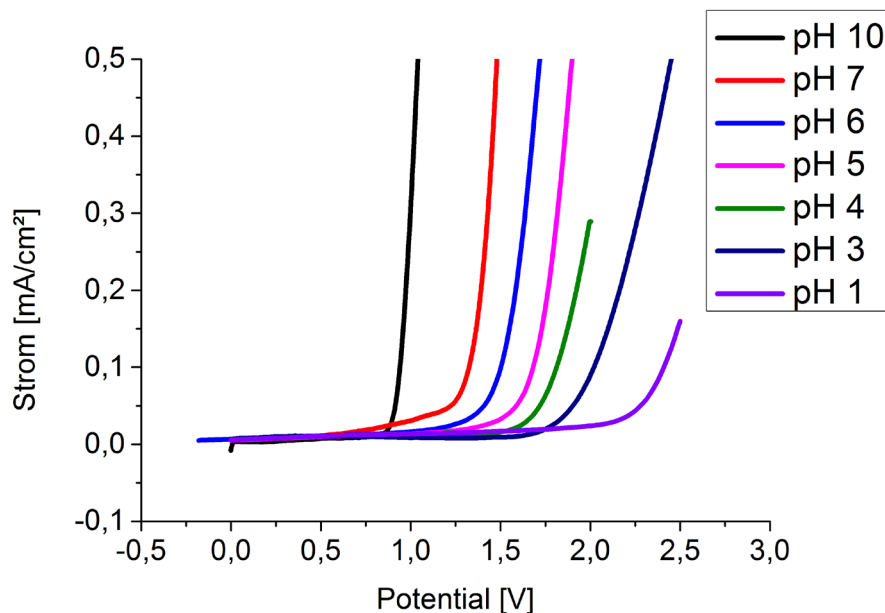
In **Abbildung 67** sind die Ergebnisse der chrono-amperometrischen Messungen dargestellt, dabei ergibt sich für den Komplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** eine elektrische Ladung von  $5,79 \text{ mAs} \cdot \text{cm}^{-2}$  und **P2-I-ClO<sub>4</sub>**  $5,93 \text{ mAs} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Aus diesen Ergebnissen resultiert eine Beladung der Elektrode von  $60,1 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2}$  mit **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und  $61,4 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2}$  mit **P2-I-ClO<sub>4</sub>**, damit liegen beide in einem ähnlichen Bereich und ergeben die Grundlage für die späteren Berechnungen der TON und TOF-Werte für die Katalyseexperimente.

### 3.2.9 Vergleich der onset Potentiale der immobilisierten Komplexe $P1-I-ClO_4$ und $P2-I-ClO_4$ auf einer FTO beschichteten Glaselektrode

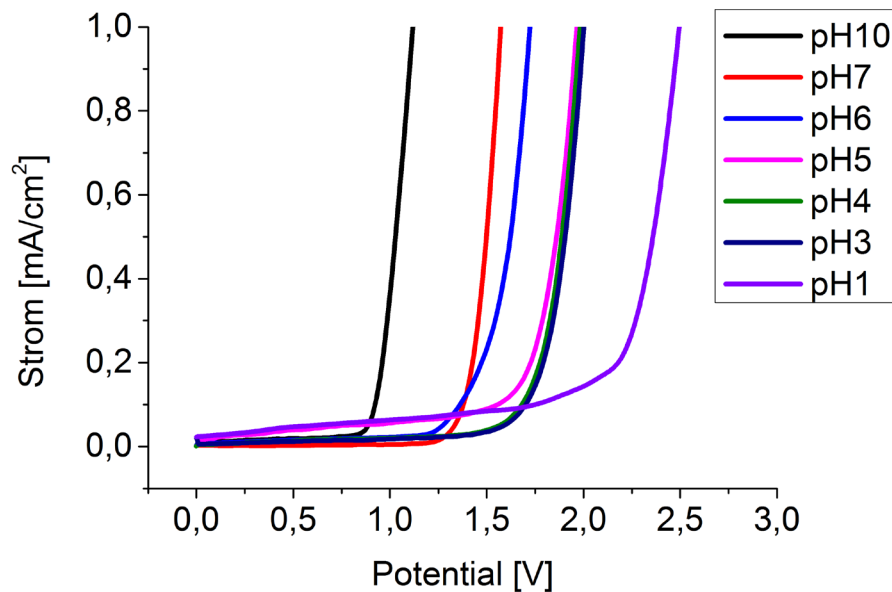
Für die folgenden Untersuchungen wurden FTO beschichtete Glaselektroden unter den optimierten Bedingungen in den pH-Lösungen 1, 3, 4, 5, 6, 7 und 10 präpariert und gelagert. Anschließend wurden von den Komplexen  $P1-I-ClO_4$  und  $P2-I-ClO_4$  die Eintrittspotentiale (onset potential) für die Wasseroxidation mittels CV bestimmt. Bei der Ermittlung des onset Potentials wurde in diesem Fall das Potential bestimmt, bei dem die eigentliche Wasseroxidation einsetzte; **Abbildung 68** verdeutlicht exemplarisch die Vorgehensweise.



**Abbildung 68:** Beispiel zur Bestimmung des onset Potentials.

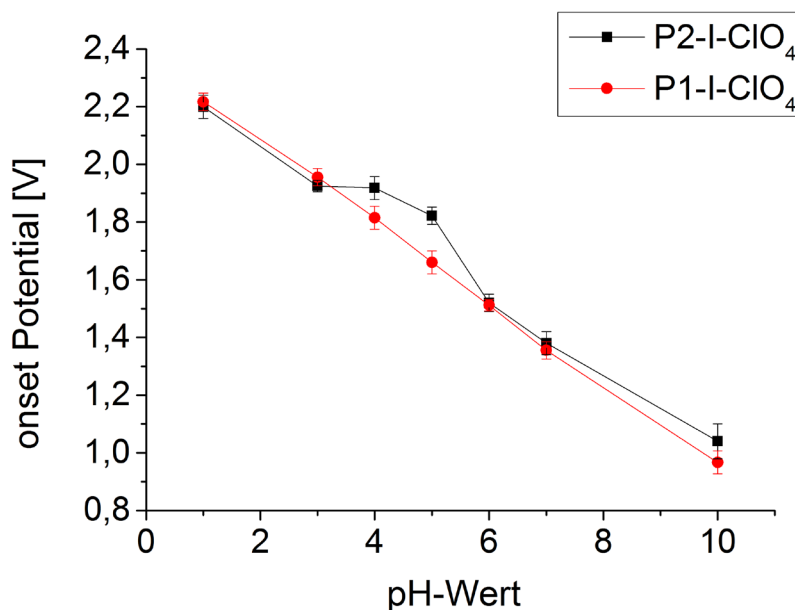


**Abbildung 69:** Cyclovoltammogramm von  $P1-I-ClO_4$  bei pH 1, 3, 4, 5, 6, 7 und 10 in 0,1M Pufferlösung; Scanrate ist 100 mV/s, (Potential vs. Ag/AgCl/KCl (3M)).



**Abbildung 70:** Cyclovoltammogramm von  $P2-I-CIO_4$  bei pH 1, 3, 4, 5, 6, 7 und 10 in 0,1M Pufferlösung, Scanrate ist 100 mV/s, (Potential vs. Ag/AgCl/KCl (3M)).

In **Abbildung 69** sind die gemessenen Oxidationskurven für den Komplex  $P1-I-CIO_4$  in Abhängigkeit vom pH-Wert grafisch dargestellt. Im Vergleich mit den Messungen für den Komplex  $P2-I-CIO_4$  (**Abbildung 70**) ist eine deutliche Abweichung zu erkennen (**Abbildung 71** und **Tabelle 9**). Für den Referenzkomplex  $P1-I-CIO_4$  existiert ein linearer Zusammenhang zwischen dem onset Potential und dem pH-Wert, sodass mit größer werdendem pH-Wert das onset Potential stetig um rund 140 mV/pH abnimmt (alle Potentiale sind gegen das Referenzpotential Ag/AgCl/KCl (3M) angegeben). Ein identisches Verhalten ist auch für den Hangmankomplex  $P2-I-CIO_4$  im stark sauren und stark basischen Bereich zu finden. Hingegen sind im pH-Bereich 3 - 6 große Unterschiede im Vergleich zum Referenzkomplex  $P1-I-CIO_4$  zu erkennen. Die Vermutung liegt daher nahe, dass die Protonierung bzw. Deprotonierung der freien Carbonsäurefunktion des Hangmankomplexes  $P2-I-CIO_4$  problemlos stattfindet und das onset Potential markant beeinflusst. Bei einem pH-Wert von 4,6 erreicht die Abweichung gegenüber dem Referenzkomplex  $P1-I-CIO_4$  ihr Maximum, was dem  $pK_s$ -Wert des Hangmankomplexes zugeordnet werden kann. In Bezug auf die Katalyseeigenschaften von  $P2-I-CIO_4$  ist zu erwarten, dass bei diesem pH-Wert die größte katalytische Aktivität vorliegen sollte, da hier die Carbonsäurefunktion leicht die gebildeten Protonen aus der Wasseroxidation aufnehmen kann, um sie direkt weiter in die wässrige Lösung abzugeben.



**Abbildung 71:** gemessene onset Potentiale (vs. Ag/AgCl/KCl (3M)) von P1-I-ClO<sub>4</sub> (rot) und P2-I-ClO<sub>4</sub> (schwarz) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

**Tabelle 9:** onset Potentiale (vs. Ag/AgCl/KCl (3M)) für die Komplexe P1-I-ClO<sub>4</sub> und P2-I-ClO<sub>4</sub> in 0,1M wässrigen Pufferlösungen im pH-Bereich 1 - 10.

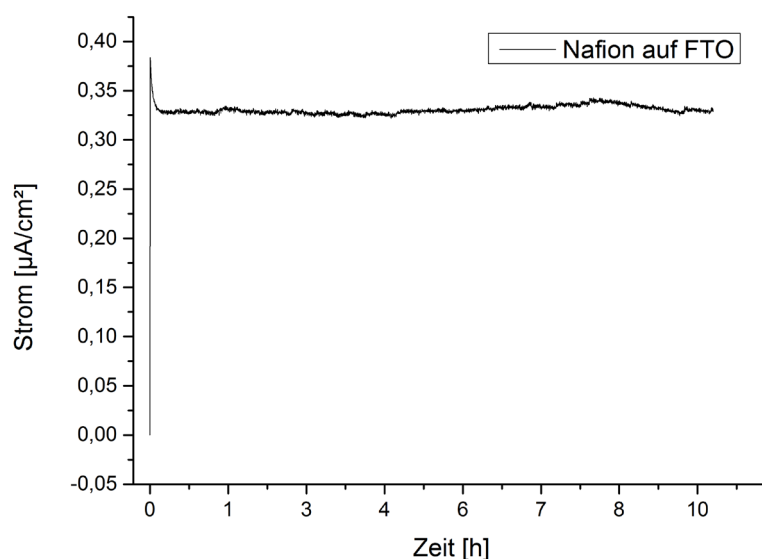
pH	P1-I-ClO <sub>4</sub> [V]	P2-I-ClO <sub>4</sub> [V]
1	2,217	2,199
3	1,956	1,925
4	1,815	1,918
5	1,661	1,822
6	1,512	1,520
7	1,355	1,380
10	0,967	1,040

Bisher konnte also gezeigt werden, dass die Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** deutlich unterschiedliche onset Potentiale im pH-Bereich 3 - 6 aufweisen. Die Auswirkung der onset Potentiale auf die katalytischen Eigenschaften während der Wasseroxidation wurde mittels Sauerstoffbildungsexperimenten untersucht. Hierzu wurde die Menge an freigesetztem Sauerstoff bei verschiedenen pH-Werten bestimmt und verglichen. Diese Experimente wurden in einem 50 ml Reaktionsgefäß durchgeführt, welches luftdicht verschlossen und konstant auf 20 °C temperiert werden konnte. Die zu untersuchenden Elektroden wurden in eine wässrige gepufferte Lösung mit

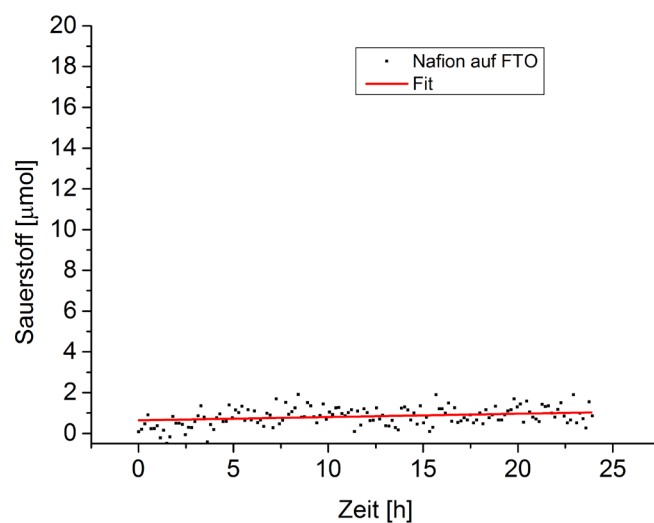
dem entsprechenden pH-Wert getaucht, so wie es bereits bei den Stabilitätsuntersuchungen und der onset Potential-Bestimmung erfolgte. Als Gegenelektrode diente eine Platinelektrode. Die wässrige Lösung wurde vor dem Experiment 15 min mit Argon entgast und der gesamte Reaktionsraum von Sauerstoff befreit. Die Sauerstoffkonzentration konnte vor und während der Katalyse im Gasraum mit einem Sauerstoffsensor (Unisense MicroOptode Meter) verfolgt werden.

Die Untersuchung der eigentlichen Wasseroxidationskatalyse fand mit Hilfe einer potentiostatischen Messung statt. Das bedeutet, dass bei jedem pH-Wert das Potential konstant gehalten wurde, wobei sich das angelegte Potential aus dem zuvor bestimmten onset Potential und einer Erhöhung um jeweils 850 mV zusammensetzte. Nur mit dieser Potentialerhöhung konnte eine ausreichend große messbare Menge an Sauerstoff generiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 10 h wurde das angelegte Potential abgeschaltet und die gebildete Menge an Sauerstoff so lange verfolgt, bis sich ein konstanter Sauerstoffwert einstellte. Die anschließende Auswertung lieferte die TON- und TOF-Daten für die Bildung von Sauerstoff und diese konnten dann miteinander verglichen werden.

Bevor die Sauerstoffbildungsexperimente durchgeführt werden konnten, musste ausgeschlossen werden, dass die gebildete Menge an Sauerstoff von der Elektrode selbst generiert wurde. Daher diente eine mit ausschließlich Nafion beschichtete FTO-Elektrode als Vergleich, an der die Sauerstoffentwicklung überprüft wurde. Mittels chrono-amperometrischen Messungen (**Abbildung 72**) ließ sich der zeitliche Verlauf des Stroms verfolgen. Bei einem pH-Wert von 4,6 wurde ein Potential von 2,20 V an die Elektrode angelegt, was in einer kleinen Stromspitze zu Beginn der Messungen resultierte, die sich durch den Einschaltmoment definierte. Im Anschluss floss ein geringer Strom von ungefähr  $0,34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , welcher durch die Menge an Leitsalz in der Pufferlösung beschränkt ist und über den Zeitraum von 10 h konstant blieb. In **Abbildung 73** ist die dazugehörige gebildete Menge an Sauerstoff dargestellt. Man erkennt, dass sich über einen Zeitraum von 10 h kein Sauerstoff gebildet hatte. (Die relativ große Streuung der Messwerte ist auf das Alter der Messsonde zurückzuführen). Anhand dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass es ohne Katalysator unter identischen Bedingungen zu keiner Sauerstoffbildung an der Elektrode kommt.



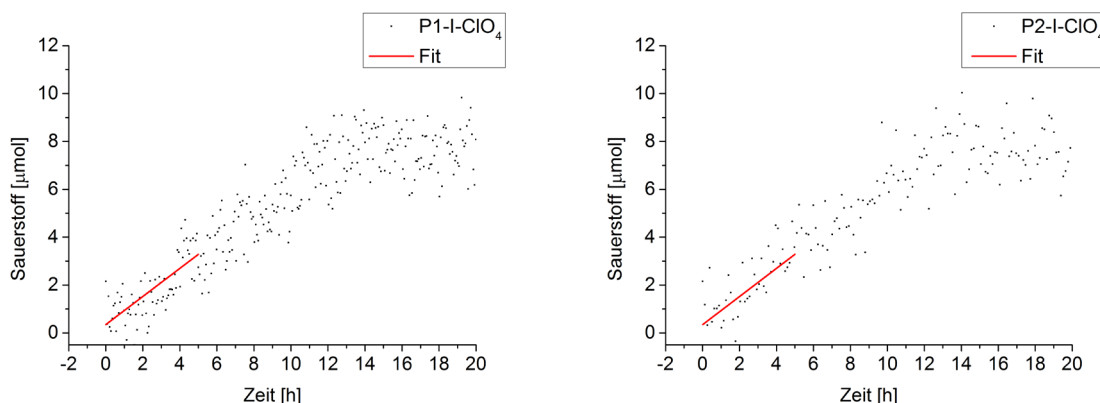
**Abbildung 72:** Chronoamperometrische Messung (bei 2,20 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M)) einer Nafion beschichteten FTO Elektrode (ohne Katalysator) bei pH 4,6.



**Abbildung 73:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung an einer mit Nafion beschichteten FTO Elektrode (ohne Katalysator) bei 2,20 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M) bei pH = 4,6.

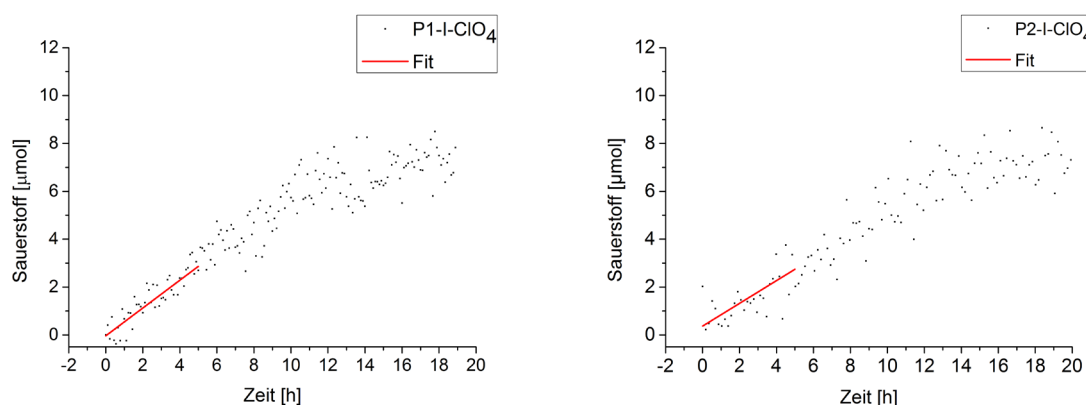
Um die beiden Katalysatorsysteme **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** besser miteinander vergleichen zu können, wurden die katalytischen Sauerstoffentwicklungsexperimente bei drei verschiedenen pH-Werten (3, 4,6 und 7) untersucht. Zu erwarten war, dass die beiden Komplexe bei den pH-Werten drei und sieben ein identisches katalytisches Verhalten zeigen und sich erst bei einem pH-Wert von 4,6, also nahe dem Äquivalenzpunkt, ein deutlicher Unterschied ergibt. Dieser Unterschied kann

dann dem Hangmaneffekt, d.h. dem besonderen Einfluss der funktionellen Gruppe als sogenannter „Protonen-Shuttle“, zugeordnet werden.

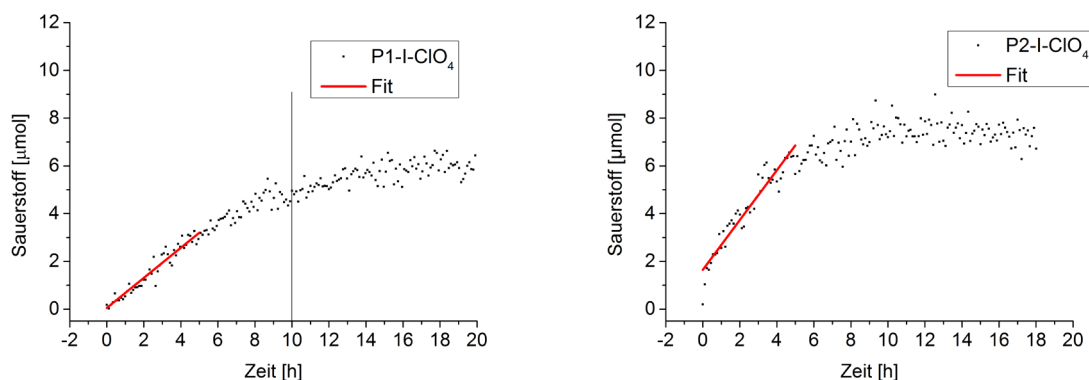


**Abbildung 74:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung von P1-I-CIO<sub>4</sub> (links) und P2-I-CIO<sub>4</sub> (rechts), bei pH = 3 und einem angelegten Potential von 2,80 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M).

In **Abbildung 74** sowie **Abbildung 75** sind die Verläufe der Sauerstoffentwicklung für die beiden Komplexe **P1-I-CIO<sub>4</sub>** und **P2-I-CIO<sub>4</sub>** für die pH-Werte 3 bzw. 7 grafisch dargestellt. Die Sauerstoffentwicklung verläuft bei beiden pH-Werten sehr ähnlich. Man kann somit davon ausgehen, dass der vollständig protonierte (pH = 3) bzw. deprotonierte (pH = 7) Hangmankomplex identische katalytischen Eigenschaften wie der unmodifizierte Referenzkomplex besitzt.



**Abbildung 75:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung von P1-I-CIO<sub>4</sub> (links) und P2-I-CIO<sub>4</sub> (rechts), bei pH = 7 und einem angelegten Potential von 2,20 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M).



**Abbildung 76:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** (links) und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (rechts), bei  $\text{pH} = 4,8$  und einem angelegten Potential von 2,50 V bzw. 2,66 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M).

**Abbildung 76** zeigt die Sauerstoffentwicklung unter Katalysebedingungen für die Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** bei einem pH-Wert von 4,6. Das angelegte Potential wurde über einen Zeitraum von 10 h konstant bei 2,50 V für **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und 2,66 V für **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (onset Potential +0,85 V) gehalten und anschließend abgeschaltet. Anhand der **Abbildung 76** ist ersichtlich, dass im Anschluss an die 10 h Elektrolyse keine Bildung von Sauerstoff mehr erfolgt, sondern lediglich ein Äquilibrieren des Sauerstoffgehalts in der Gasphase stattfindet. Jedoch fällt auf, dass gerade zu Beginn der Katalyse im Fall von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** die Konzentration an Sauerstoff im Gasraum deutlich schneller anstieg, als es bei dem Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** beobachtet wurde, aber auch eher in die Sättigung überging. Für den Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** ergibt sich bei einem pH-Wert von 4,6 eine TON von  $102 \pm 10$  und für **P2-I-ClO<sub>4</sub>** eine TON von  $126 \pm 13$ . Der recht große Fehler ist durch die Schwankungen der Messwerte zu erklären, welche zum einen auf das Alter der Messsonde und zum anderen auf den großen Gasraum von 35 ml über der Reaktionslösung zurück zu führen sind.

**Tabelle 10:** Berechnete TON und TOF für die Komplexe **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (mit einem Fehler von 10%).

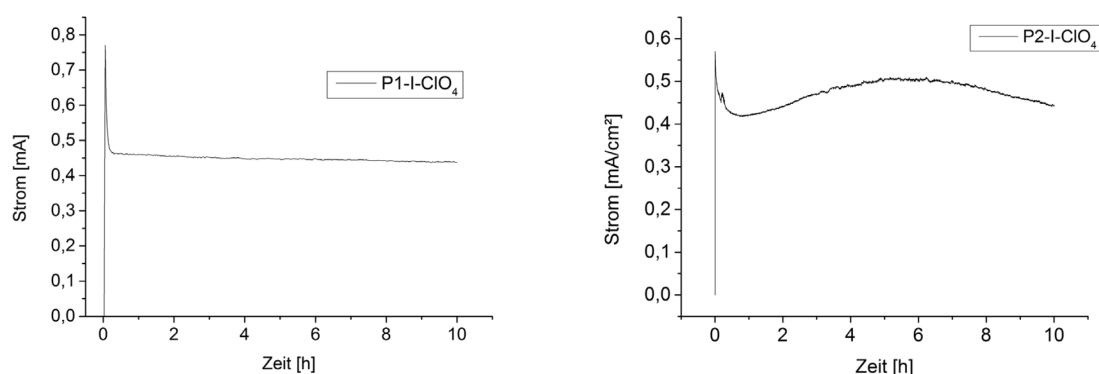
pH	Potential [V]	TON	P2-I-ClO <sub>4</sub>			
			TOF <sub>1h</sub> [h <sup>-1</sup> ]	Potential [V]	TON	TOF <sub>1h</sub> [h <sup>-1</sup> ]
3,0	2,80	120	11,8	2,80	120	12,3
4,6	2,50	102	10,8	2,66	126	45,6
7,0	2,20	118	12,6	2,20	122	11,8

Betrachtet man die TOF beider Komplexe (**Tabelle 10**) wird deutlich, dass die Hangmanverbindung **P2-I-ClO<sub>4</sub>** im Vergleich zum Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** in der ersten Stunde eine vierfach größere Umsatzgeschwindigkeit aufweist ( $45,6 \text{ h}^{-1}$  vs.  $10,8 \text{ h}^{-1}$ ) und dementsprechend auch ein vierfach



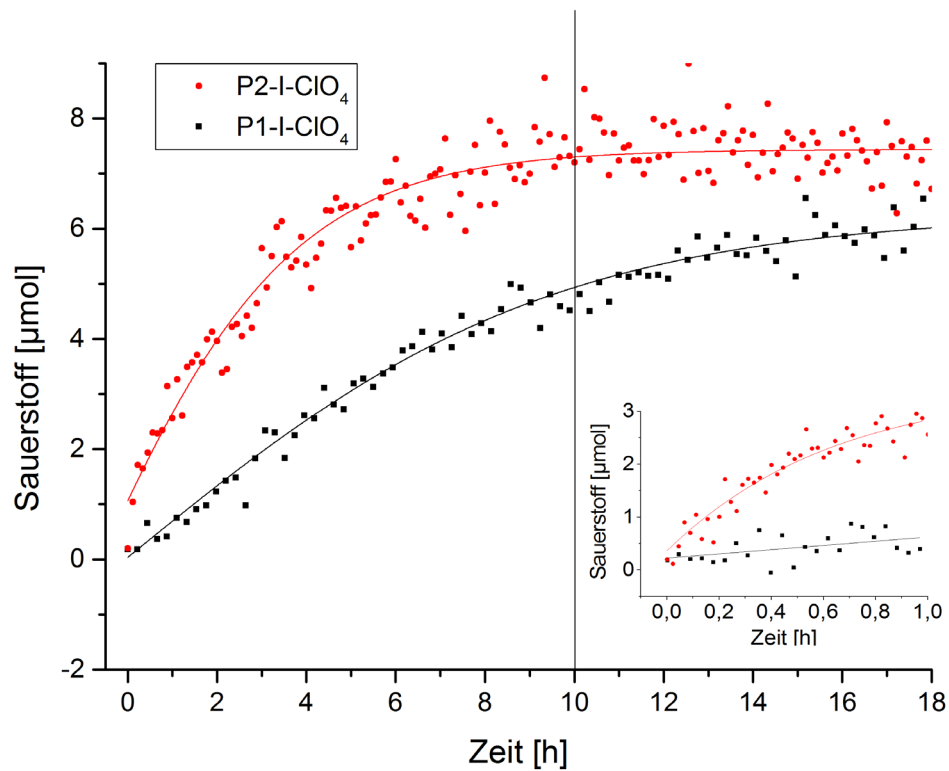
größere TON nach einer Stunde. Dieser große Unterschied bleibt allerdings nicht über den gesamten Katalysezeitraum bestehen, sondern nimmt mit zunehmender Reaktionszeit deutlich ab.

In **Abbildung 77** ist der Stromverlauf während der 10 Stunden Elektrolysezeit dargestellt. Dieser bleibt im Fall von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** über den gesamten zeitlichen Verlauf konstant, während im Fall von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** ein leichter Anstieg in den ersten fünf Stunden zu beobachten ist, um dann anschließend wieder leicht abzusinken. Abzüglich des Grundstroms, der aufgrund des Salzgehaltes der Pufferlösung vorliegt, ergibt sich eine elektrische Ladung von 3,38 mAh für **P1-I-ClO<sub>4</sub>** und 4,70 mAh für **P2-I-ClO<sub>4</sub>**, was einer faradayschen Effizienz von 45 % bzw. 55 % in Bezug auf die Sauerstoffbildung entspricht.



**Abbildung 77:** Stromverlauf von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** (links) und **P2-I-ClO<sub>4</sub>** (rechts), bei pH = 4,8 und einem angelegten Potential von 2,50 V bzw. 2,66 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M).

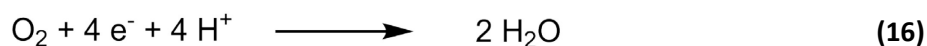
Anhand der in **Tabelle 10** zusammengefassten Ergebnisse lässt sich der positive Hangmaneffekt zweifelsfrei belegen. Für den Hangmankomplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** ergibt sich eine TOF in der ersten Stunde von 45,6 h<sup>-1</sup> im Gegensatz zum Referenzkatalysator **P1-I-ClO<sub>4</sub>**, der eine TOF von 10,8 h<sup>-1</sup> besitzt. Gerade in der ersten Stunde der Katalyse zeigt der Hangmankomplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** eine vierfach höhere TOF und TON als der Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>**, wenn der pH-Wert der Lösung richtig gewählt wird und somit die Protonenshuttle-Fähigkeit ausgenutzt werden kann. Im direkten Vergleich der Sauerstoffentwicklung in **Abbildung 78** wird dies besonders deutlich. Interessanterweise nimmt die katalytische Aktivität des Komplexes **P2-I-ClO<sub>4</sub>** jedoch mit der Zeit ab, da die TOF über die ersten fünf Stunden betrachtet auf einen Wert von 20,9 h<sup>-1</sup> abfällt. Der Komplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** bleibt in diesem Zeitraum hingegen stabil bei einer TOF von 10,5 h<sup>-1</sup>.



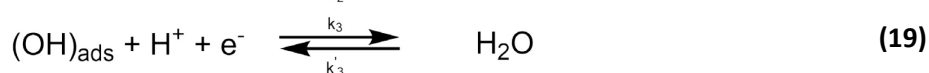
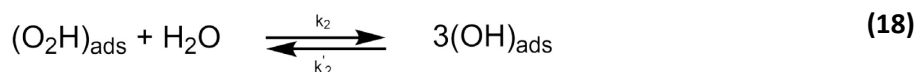
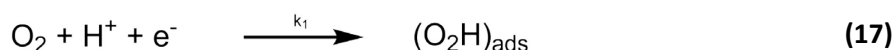
**Abbildung 78:** Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung der potentiostatischen Messungen über einen Zeitraum von 10 Stunden mit P1-I-ClO<sub>4</sub> und P2-I-ClO<sub>4</sub> bei einem pH-Wert von 4,6 in einer 0,1M wässrigen Phosphatpufferlösung und einem angelegten Potential von 2,50 V bzw. 2,66 V vs. Ag/AgCl/KCl (3M), das kleinere Bild zeigt den Verlauf in der ersten Stunde der Katalyse.

### 3.3 Katalytische Sauerstoffreduktion

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte die Möglichkeit der Speicherung von elektrischer Energie in Form einer chemischen Bindung durch die Generierung von Sauerstoff gezeigt werden. Um die gespeicherte Energie in nutzbare Energie zurück zu wandeln, werden Katalysatoren benötigt, welche in der Lage sind den vorher gebildeten Wasserstoff bzw. Sauerstoff wieder zu aktivieren.



Gerade für die Spaltung von Sauerstoff (Sauerstoffreduktion) zeigen Porphyrinkomplexe mit Eisen oder Cobalt als Zentralmetall sehr gute Eigenschaften und wurden schon in einer Vielzahl von Veröffentlichungen untersucht.<sup>[62b, 92]</sup> Das Ziel aktueller Forschung liegt in der Entwicklung von weiteren Katalysatoren mit 3d-Metallen, da sie als Nicht-Edelmetalle bedeutend günstiger als Platin, Gold und Iridium sind und außerdem relativ hohe Oxidationsstufen (abhängig vom Liganden) stabilisieren können. Bei der Verwendung von Edelmetallen als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion hat sich bisher Platin bewährt, welches unter stark sauren Bedingungen nach der Adsorption von Sauerstoff an die Platinoberfläche zu einer schnellen direkten Reduktion nach dem DAMJANOVIC Mechanismus (**Gleichung 17 – 19**) nach DURAN *et al.* führt.<sup>[93]</sup> Der DAMJANOVIC Mechanismus beschreibt im einfachsten Model die Reduktionswege und die kinetischen Schritte von adsorbierten Sauerstoff zur Bildung von H<sub>2</sub>O in einer direkten Reduktion.<sup>[94]</sup>



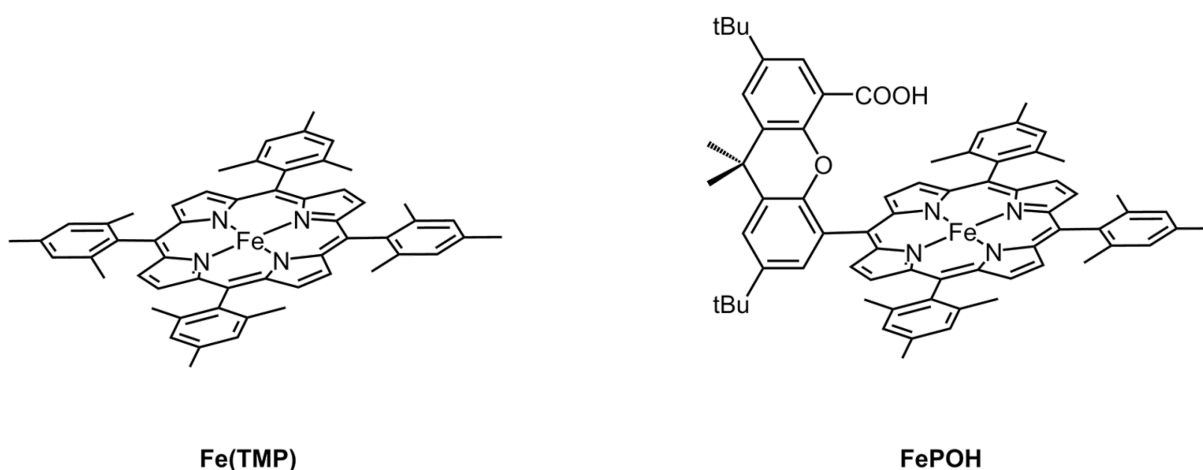
Für Katalysatoren basierend auf Eisenporphyrinen sind besonders die Ergebnisse der Gruppe um NOCERA hervor zu heben, da diese mit Hilfe der Hangmanfunktion die katalytische Aktivität einfacher Porphyrine in homogenen Systemen drastisch steigern konnten.<sup>[81, 90, 95]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Ergebnisse aufgegriffen und als Inspiration für weiterführende Untersuchungen genutzt.

Es wurde zum einen versucht, die Hangmanporphyrine in polymere Netzwerke einzubauen, um den positiven Effekt auf die katalytische Aktivität auf heterogene Systeme zu übertragen. Da Hangmanporphyrine sich als homogene Katalysesysteme bewährt haben, sollten sie nun als ein funktionelles Polymer auf Elektroden immobilisiert werden, um sie anschließend elektrokatalytisch zu untersuchen und zu beurteilen. Die Anwendung als direktes Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen war hierbei ein Fernziel.

Zum anderen sollten in dieser Arbeit Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der katalytischen Sauerstoffreduktion mit den Hangmanporphyrinen durchgeführt werden, da dies bisher erst wenige Arbeitsgruppen getan haben. Hierzu ist zunächst die Immobilisierung der homogenen Katalysatorsysteme vonnöten, worauf spezielle spektroskopische Methoden mit elektrochemischen Untersuchungen gekoppelt werden sollten. Zu diesem Zweck wurden bekannte Hangmanporphyrine mittels SERR- (Surface enhanced resonanz Raman) und SEIRA- (surface enhanced infrared absorbtion) Spektroskopie untersucht.

### 3.3.1 Entwicklung und Synthese neuer Hangmanporphyrine für Polymerisationsexperimente

Hangmankomplexe haben sich bereits als Katalysatoren für die Wasserstoffperoxidzerersetzung, was einem Teilprozess der Sauerstoffreduktion entspricht, bewährt. Dies wurde bereits in der Einleitung im Kapitel 1.4.1 beschrieben.

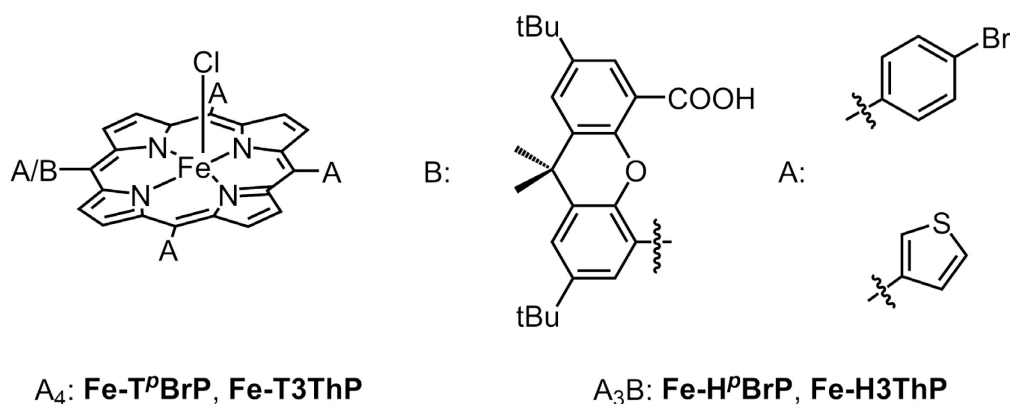


**Abbildung 79: Struktur vom Fe(TMP) und FePOH.**

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch die Verknüpfung der Hangmanfunktion mit dem Eisentetramesitylporphyrin **Fe(TMP)** (**Abbildung 79**) der katalytische Umsatz für die Wasserstoffperoxiddismutation mit einer TON von 70 um mehr als das 20-fache auf eine TON von 1520 nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten gesteigert werden konnte.<sup>[90]</sup> Diese Ergebnisse bestätigten, dass der Einbau einer Carboxylsäuregruppe in direkter Umgebung zum katalytisch aktiven Zentrum einen positiven Einfluss auf dessen Aktivität hat. Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von bekannten Hangmankomplexen, wie dem Hangmankomplex des TMP (**FePOH**), erfolgte in den früheren Studien oft nur in homogenen Katalysesystemen. Der Wechsel zu einem heterogenen System würde zum einen praxisorientierter sein und zum anderen mögliche intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Netzwerks unterstützen. NOCERA *et al.* konnten erste Ergebnisse mit Cobalt-Hangman-Komplexen publizieren, die auf mehrlagigen

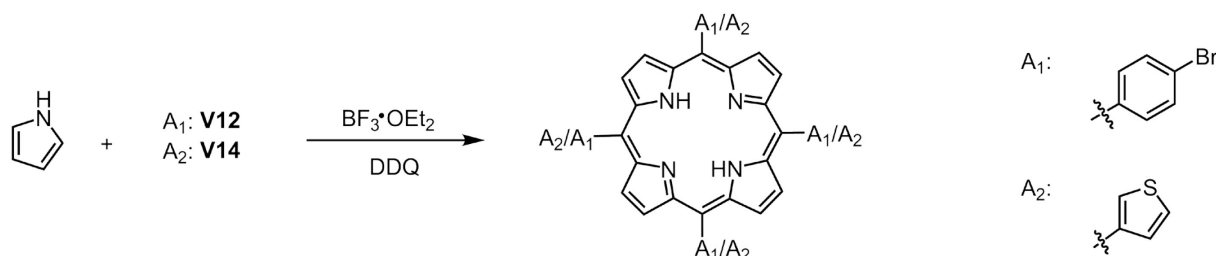
Kohlenstoff-Nanoröhrchen (multiwall carbon nanotubes MWCNTs) immobilisiert wurden.<sup>[96]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reduktion von  $O_2$  mittels elektrokatalytischer Methoden (Cyclovoltammetrie) in einer teilweisen Vier-Elektronenreduktion zur Bildung von  $H_2O$  führte. Das Verhältnis der Vier-Elektronenreduktion zur Zwei-Elektronenreduktion unter Bildung von  $H_2O_2$  wurde während der Katalyse untersucht, wozu der Katalysator auf einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (rotating disc electrode RDE) auf den MWCNTs immobilisiert wurde. Des Weiteren wurde eine Auswahl von Arylgruppen in *meso*-Position mit unterschiedlichen Elektrodendonator- bzw. Elektronenakzeptor-Eigenschaften untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der elektronische Einfluss der *meso*-Aryl-Gruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Sauerstoffreduktion hatte. Gerade elektronenziehende Gruppen ermöglichten eine vermehrte Vier-Elektronenreduktion und damit die Bildung von  $H_2O$ , während weniger elektronenziehende Gruppen zu einer vermehrten Bildung von  $H_2O_2$  durch eine Zwei-Elektronenreduktion führten.

Welchen Einfluss ein Polymergerüst von Hangmanporphyrinen auf dieses Verhältnis und deren katalytische Aktivität hat, sollte hier untersucht werden. Für die Entwicklung von Hangman-Polymeren war die Auswahl an Monomeren entscheidend. Um eine gute elektronische Kommunikation mit der Elektrode und auch innerhalb des Netzwerkes sicher zu stellen, war die Auswahl der *meso*-Aryl-Gruppen am Porphyrin entscheidend, da eine kovalente Verknüpfung der einzelnen Porphyrine angestrebt wurde. Für die Synthese der Monomerstrukturen wurden verschiedene Vorläuferkomplexe gewählt: einerseits kamen *para*-Bromphenyl- (***p*Br**) und andererseits 3-Thiophen-Reste (**3Th**) als Substituenten zur Anwendung (**Abbildung 80**). Durch die Verwendung dieser Substituenten kann eine gute Weiterleitung von Elektronen auch durch dickere Schichten gewährleistet werden und es sollten immer genug Elektronenäquivalente für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung stehen.



**Abbildung 80:** Vorläuferstrukturen für die Polymerisation der Hangmanporphyrine.

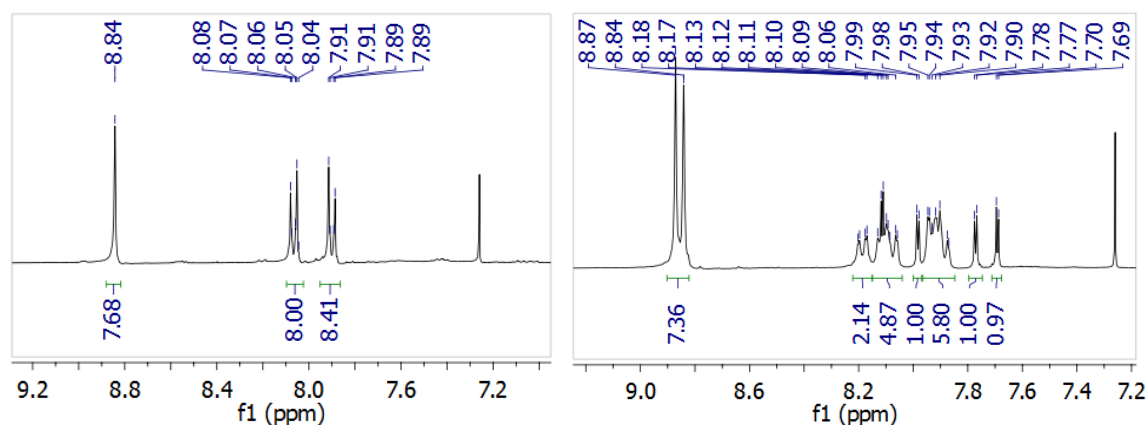
Die Synthese der  $A_4$ -Porphyrine (**Abbildung 81**) erfolgte meist über etablierte Synthesesequenzen, die analog zur bekannten LINDSEY-Synthese durchgeführt wurden.<sup>[97]</sup> So konnte das Porphyrin **T3ThP** relativ einfach und schnell synthetisiert werden. Bei der Synthese von **T3ThP** wurde von Thiophen-3-carbaldehyd **V14** ausgegangen, welches zusammen mit Pyrrol in Chloroform gelöst wurde. Durch die Zugabe von Bortrifluorid-Diethyletherat als Lewis-Säure erfolgte der Start der Reaktion. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wurde 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) hinzu gegeben, wodurch das zwischenzeitlich gebildete Porphyrinogen oxidiert wurde. Mittels Säulenchromatographie konnte anschließend das Porphyrin **T3ThP** mit einer Ausbeute von 30 % isoliert werden. Die Synthese des  $A_4$ -Porphyrins **T<sup>p</sup>BrP** erfolgte unter analogen Bedingungen. Dazu wurden *para*-Brombenzaldehyd **P12** und Pyrrol im Verhältnis 1:1 in Chloroform gelöst und die Reaktion mit Bortrifluorid-Diethyletherat gestartet. Die Besonderheit bei dieser Reaktion war, dass sie aufgrund der veränderten elektronenziehenden Eigenschaften des *para*-Bromphenylsubstituenten bereits nach 45 min beendet war. Eine längere Reaktionszeit führte zu einer drastischen Verringerung der Ausbeuten, wobei sich vermutlich größere unlösliche Polymere bildeten. Auch hier wurde die Reaktion mit DDQ beendet und das Produkt nach anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 30 % isoliert. Die Darstellung beider Verbindungen konnte mittels hochaufgelöster ESI-MS bestätigt werden. Die Synthese von **T3ThP** ist zwar literaturbekannt, jedoch konnte nur eine Ausbeute von 22 % nach der bekannten Propionsäure-Synthese erzielt werden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.<sup>[98]</sup>



**Abbildung 81: Syntheseroute zur Bildung der  $A_4$ -Porphyrine ( $A_1$ : **T<sup>p</sup>BrP** und  $A_2$ : **T3ThP**).**

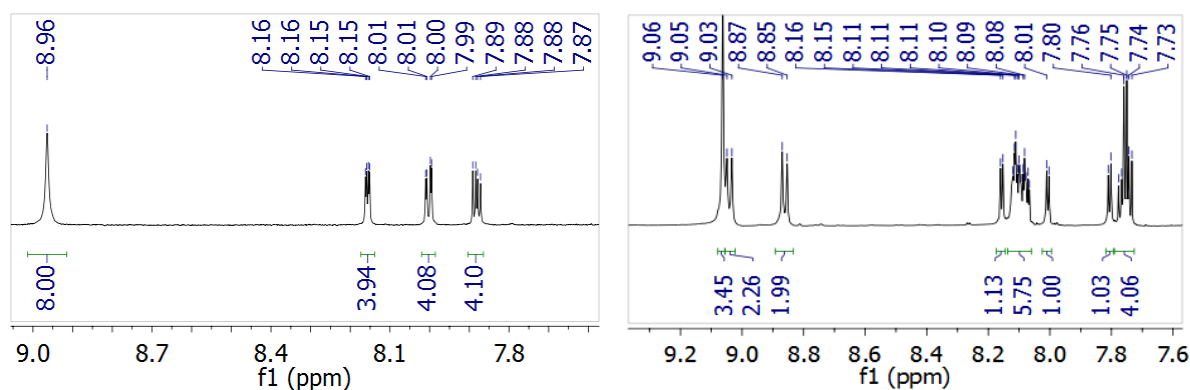
Die Synthese der Hangmanporphyrine erfolgte ebenfalls analog bekannter Syntheserouten.<sup>[81]</sup> Bei der Darstellung der beiden Hangmanliganden **H3ThP** und **H<sup>p</sup>BrP** wurde das Xanthaldehyd **V19** mit Pyrrol und den jeweiligen Carbaldehyden **V12** bzw. **V14** in einem Verhältnis von 1:16:16 in Chloroform gelöst. Um eine optimale Ausbeute zu erzielen, wurde die Lösungsmittelmenge auf maximal 1 l beschränkt, um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen. Das Verhältnis von 1:16:16 optimiert die Bildung des  $A_3B$ -Porphyrins, da es sich bei den Synthesen zur Bildung der Hangmanporphyrine um Ein-Topf-Reaktionen handelt, welche nur in einem statistischen Verhältnis den Hangmanligand liefern. Durch die geringe Menge an Xanthaldehyd erfolgt so gut wie keine Bildung des  $A_2B_2$ -Porphyrins, was die Ausbeuten an der gewünschten  $A_3B$ -Verbindung erhöht. Die

Aufarbeitung der jeweiligen Rohprodukte erfolgte nach den zuvor beschriebenen Aufreinigungsprozessen. So konnte **H3ThP** und **H<sup>p</sup>BrP** in einer Ausbeute von 40 %, bezogen auf die eingesetzten Xanthaldehyde, hergestellt werden. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnten die erwarteten Signale für beide Liganden ermittelt und die erfolgreiche Synthese mittels ESI-MS bestätigt werden.



**Abbildung 82:** Vergleich der aromatischen Bereiche im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl<sub>3</sub>) von **T<sup>p</sup>BrP** (links) und **H<sup>p</sup>BrP** (rechts).

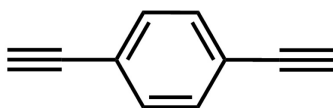
In **Abbildung 82** sind exemplarisch die aromatischen Bereiche des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums für die Liganden **T<sup>p</sup>BrP** und **H<sup>p</sup>BrP** dargestellt. Durch die hohe Symmetrie des A<sub>4</sub>-Porphyrins **T<sup>p</sup>BrP** sind lediglich drei Signale zu erkennen. Dabei rufen je acht Protonen der *para*-Bromphenylsubstituenten jeweils ein Dublett hervor, bei insgesamt 16 Protonen dieser Substituenten sind das demnach zwei Dubletts bei 7,90 und 8,06 ppm. Die acht aromatischen Protonen am Porphyrinring sind chemisch äquivalent und rufen ein Singulett bei 8,84 ppm hervor. Erst durch die Verknüpfung mit dem Xanthenrückgrat während der Bildung des A<sub>3</sub>B-Porphyrins wird der Ligand asymmetrisch. Es treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier Protonensignale des Xanthens bei 8,11, 7,99, 7,78 und 7,70 ppm auf, was eindeutig auf die Verknüpfung mit dem Porphyrin hindeutet. Das Singulett des A<sub>4</sub>-Porphyrinsignals bei 8,84 ppm erfährt nun bei **H<sup>p</sup>BrP** eine Aufspaltung zu einem Doublett bei 8,86 ppm; auch die Signale der *para*-Bromphenylsubstituenten spalten sich auf. Insgesamt lässt sich aus dem Integralverhältnis dieser Signale die Bildung des A<sub>3</sub>B-Porphyrins erkennen. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei den 3-Thiophen-Porphyrinen beobachten, welche in **Abbildung 83** gezeigt sind.



**Abbildung 83:** Vergleich der aromatischen Bereiche von T3ThP (links) und H3ThP (rechts).

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der A<sub>4</sub>- und A<sub>3</sub>B-Porphyrine wurden alle mit FeCl<sub>2</sub> unter inerten Bedingungen in DMF komplexiert. Durch den erhöhten Anteil an FeCl<sub>2</sub> (10 Äq.) konnten in allen Komplexierungsreaktionen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Um anschließend mit sauerstoffstabilen Verbindungen weiter arbeiten zu können, wurden alle Komplexe mit 3M HCl zu den entsprechenden Fe<sup>III</sup>-Cl-Komplexen umgesetzt. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung ließ sich der Grad der Komplexierung erkennen, da zuerst der noch vorhandene freie Ligand mit einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 DCM/Hexan als Front eluiert werden konnte. Durch die Zugabe von 2 % Methanol konnte anschließend das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der Eisen-Monomere erfolgte nun die Polymerisation zu den entsprechenden Polymerstrukturen.

Die Polymerisation der Hangmanporphyrine (**Fe-H<sup>p</sup>BrP** und **Fe-H3ThP**) sowie deren tetrafunktionalisierte Porphyrin-Analoga (**Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **Fe-T3ThP**) sollten über die *meso*-Substituenten des Porphyrinmakrozyklus erfolgen. Im Falle der *para*-Bromphenyl-Substituenten wurde die Polymerisation entweder mit Ni(COD)<sub>2</sub> in einer YAMAMOTO-Reaktion<sup>[99]</sup> oder mit CuI in einer SONOGASHIRA-Reaktion angestrebt.<sup>[100]</sup> Im Falle der 3-Thiophen-Reste wurde entweder eine oxidative Kopplung mit FeCl<sub>3</sub> oder eine elektrochemische Polymerisation auf einer FTO Elektrode verfolgt. Als Linker für die Polymerisation nach SONOGASHIRA wurde 1,4-Diethynylbenzol (DEB) verwendet (**Abbildung 84**), während bei allen anderen Experimenten die Porphyrineinheiten direkt miteinander verknüpft werden sollten.



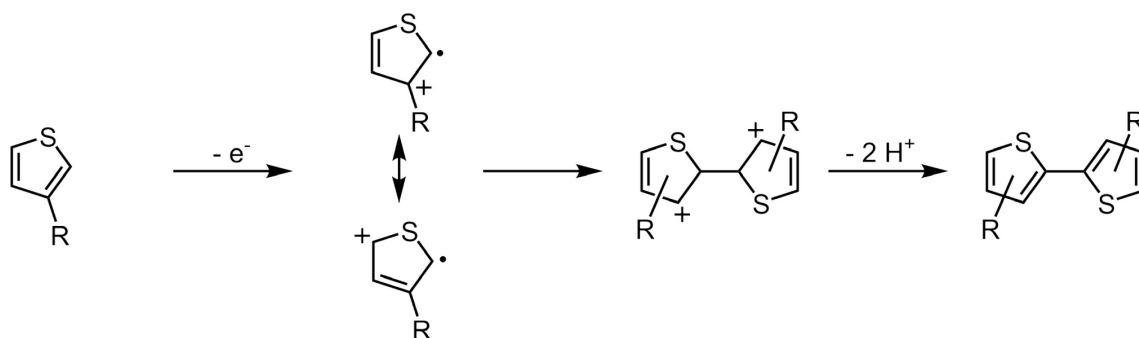
**Abbildung 84:** Struktur von 1,4-Diethynylbenzol.



### 3.3.2 Polymerisation von 3-Thiophen-Porphyrinen mittels oxidativer chemischer Polymerisation und Elektropolymerisation

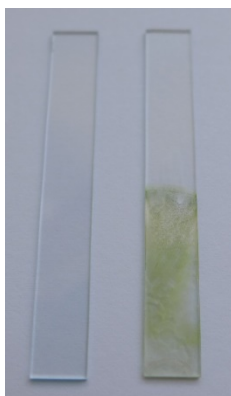
Die Polymerisation der Verbindungen mit 3-Thiophenresten wurde mittels oxidativer, elektrochemischer Polymerisation oder mittels chemischer Oxidation unter Zuhilfenahme von  $\text{FeCl}_3$  durchgeführt (**Abbildung 85**).

Bei der elektrochemischen Polymerisation handelt es sich um eine Methode, welche elektronenreiche Aromaten benötigt, um leitfähige Polymere zu bilden. Diese können durch eine elektrochemische Oxidation, bzw. Reduktion zur Polymerisation gebracht werden, wobei die oxidative Variante bevorzugt durchgeführt wird. Durch die Höhe des angelegten Potentials kann Einfluss auf das Filmwachstum und dessen Morphologie genommen werden. Bei der Polymerisation sind die Monomerkonzentration und der Polymerisationszeitraum wichtige Faktoren, da die Schichtdicke theoretisch unendlich sein kann. Für die Katalyse Zwecke in dieser Arbeit sind jedoch möglichst geringe Schichtdicken, aufgrund der geringen Diffusion von molekularem Sauerstoff in die Polymerschicht, erstrebenswert. Der Vorteil der Elektropolymerisation ist, dass auf elektrisch leitenden Oberflächen sehr dünne, homogene und elektrisch geschlossene Filme erzeugt werden können und dass es nicht zu Verunreinigungen durch  $\text{FeCl}_3$  kommen kann, wie es im Fall der chemischen Polymerisation möglich ist.



**Abbildung 85:** Schematische Darstellung der oxidativen, chemischen Polymerisation und elektrochemischen Polymerisation mit 3-Thiophenresten am Porphyrin (*R* steht in diesem Fall für einen Porphyrin-Makrozyklus).

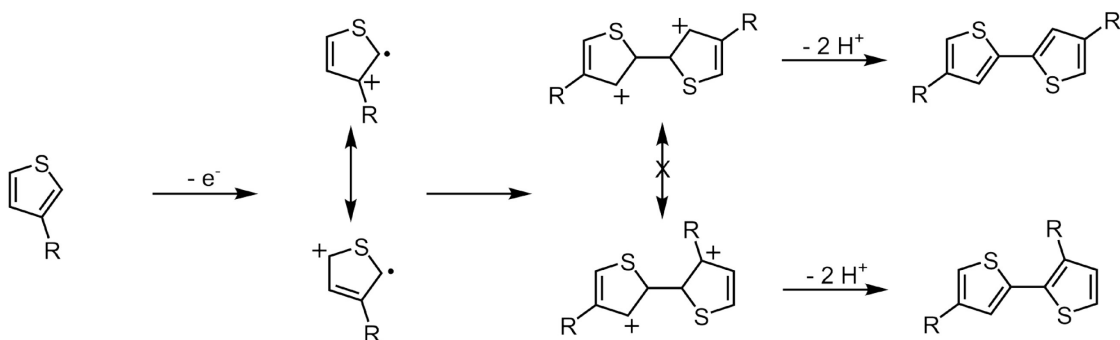
Für die oxidative, elektrochemische Polymerisation von **Fe-T3ThP** und **Fe-H3ThP** zu den entsprechenden **P-Fe-T3ThP** und **P-Fe-H3ThP** wurde FTO beschichtetes Glas als Trägermaterial verwendet, wobei **P** für das Polymer steht. Dieses wurde in einer Lösung aus den Monomeren in einem organischen Lösemittel (z.B. Acetonitril) positioniert. Bei einem hohen Oxidationspotential von mindestens 1,2 V vs. SCE fand die Polymerisation direkt auf der Elektrodenoberfläche statt (**Abbildung 86**).



**Abbildung 86:** Mit Fe-H3ThP beschichtete FTO-Elektrode (rechts) im Vergleich zu einer unmodifizierten Elektrode (links).

Die bei der elektrochemischen Polymerisation gebildeten Thiophen-Porphyrin-Polymere waren sehr inhomogen, brüchig und hatten sich teilweise von der Elektrodenoberfläche gelöst. Zudem waren bei der optischen Betrachtung der Filme bereits Leerstellen an der Oberfläche zu erkennen, welche bei sowohl bei **P-Fe-T3ThP** als auch bei **P-Fe-H3ThP** auftraten. Aus diesem Grund wurde eine Alternative zu dieser Polymerisationsmethode verwendet. Dabei handelte es sich um die oxidative chemische Polymerisation, welche mit der elektrochemischen Variante verwandt ist. Hierzu werden die Monomere jedoch durch einen Zusatz von z. B.  $\text{FeCl}_3$  polymerisiert. Durch die Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  wird zunächst ein Thiophen oxidiert, wobei ein Radikalkation erzeugt wird. Die gebildeten Radikale führen anschließend durch Rekombination zur Bildung des Polymers, zu sehen in **Abbildung 85**.

Auch bei dieser Polymerisation konnten keine stabilen homogenen Polymere gebildet werden. Vermutlich waren die 3-Thiophen-Reste der Grund für die Inhomogenität. Durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Thiophene (**Abbildung 87**) kann es zu Fehlbildungen im Polymer kommen, welche die Stabilität der Struktur negativ beeinflussen. Der Grund dafür liegt in der direkten Porphyrin-Porphyrin-anordnung und ergibt eine sterische Hinderung bei der Ausbildung dünner Schichten.

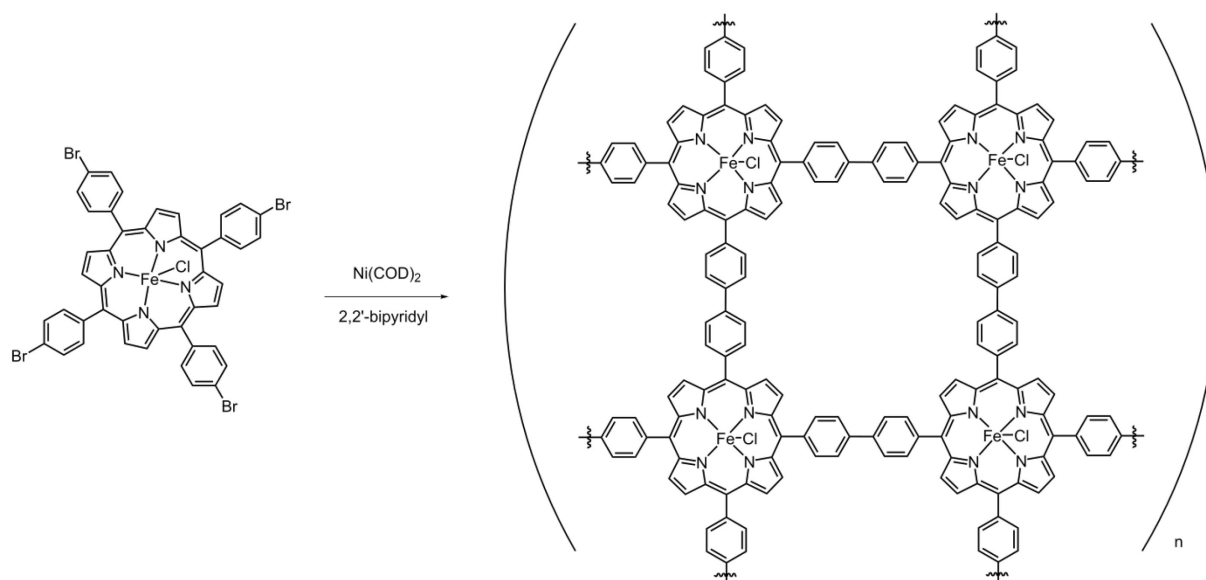


**Abbildung 87:** Theoretische Anordnung der Thiophene im Polymer (*R* steht in diesem Fall für einen Porphyrin-Makrozyklus).

Da die 3-Thiophen-Substituenten zudem nicht planar am Porphyrin gebunden sind, erlaubt dies zudem eine gewisse Flexibilität bei der Ausbildung des Polymers. Es ließen sich zwar für beide Komplexe (Fe-T3ThP und Fe-H3ThP) Polymere herstellen, jedoch lag deren Ausbeute bei unter 50 %. Diese geringe Ausbeute spricht für eine erhöhte Anzahl an offenen Endgruppen und Leerstellen.

### 3.3.3 Polymerisation nach YAMAMOTO

Die oxidativen Polymerisationsmethoden an den Porphyrinen mit 3-Thiophenresten lieferten keine stabilen Polymere, da es aufgrund der Radikalbildung und aufgrund der 3-Thiophenreste zu Fehlbildungen während der Polymerisation kam. Alternativ ergab sich durch die Verwendung von *para*-Bromphenylsubstituenten an den *meso*-Positionen des Porphyrins eine neue Möglichkeit ein Polymernetzwerk über die Bromfunktionen aufzubauen. Die Polymerisation nach YAMAMOTO wurde in Anlehnung an die Methode von XIANG *et al.* durchgeführt.<sup>[101]</sup>



**Abbildung 88: Polymerisation nach YAMAMOTO am Beispiel von Fe-T<sup>p</sup>BrP.**

In einer Lösung aus 1,5-Cyclooctadien (COD), 2,2'-Bipyridin und  $\text{Ni(COD)}_2$  in trockenem DMF wurden jeweils die Monomere **Fe-T<sup>p</sup>BrP** bzw. **Fe-H<sup>p</sup>BrP** gelöst und über Nacht auf 85 °C erwärmt, wobei das Polymer ausfallen sollte (**Abbildung 88**). Auch bei dieser Methode war keine Reproduzierbarkeit festzustellen, da sich lediglich Oligomere bildeten, welche sich beim Waschen mit THF oder Aceton wieder auflösten. Eventuell ist die unvollständige Polymerisation erneut auf eine zu dichte Anordnung der einzelnen Porphyrin-Monomere zueinander zurück zu führen.

Da die Methode nach YAMAMOTO ebenfalls zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen führte, wurde die Polymerisation der Komplexe mit *para*-Bromphenylsubstituenten mit einem Abstandsmolekül nach SONOGASHIRA durchgeführt.

### 3.3.4 Polymerisation nach SONOGASHIRA

Da die direkten Kupplungen über die Substituenten der Porphyrine mittels Elektropolymerisation, oxidativer, chemischer Polymerisation und Kopplung nach YAMAMOTO nicht reproduzierbar waren, wurden zusätzliche Abstandsmoleküle zwischen den Monomereinheiten innerhalb des Polymers verwendet. Durch den Einsatz von 1,4-Diethynylbenzol als Abstandshalter zwischen den einzelnen Porphyrinen konnte die Reproduzierbarkeit deutlich gesteigert werden. Die Polymerisation am **Fe-T<sup>p</sup>BrP** wurde bereits von der Gruppe um JIANG veröffentlicht.<sup>[102]</sup> In einer ähnlichen Synthese wurden die Komplexe **Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **Fe-H<sup>p</sup>BrP** nun polymerisiert.

Für die Synthese wurden die jeweiligen Monomere **Fe-T<sup>p</sup>BrP** bzw. **Fe-H<sup>p</sup>BrP** in DMF gelöst und mit 0,3 Äq. Cu(I)iodid als Co-Katalysator, 0,15 Äq. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Triethylamin und zwei Äquivalenten 1,4-Diethynylbenzol versetzt. Die Polymerisation wurde bei 100 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Durch die Zugabe von Methanol wurde die Reaktion gequentscht und der gebildete Feststoff wurde abfiltriert. Die Aufreinigung erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol als Lösungsmittel, der aufgereinigte Feststoff wurde anschließend über Nacht bei 80 °C getrocknet. Die Ausbeute für diese Reaktion lag bei rund 95 %.

### 3.3.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET

Bei der Bestimmung der Struktur der Polymere wurden verschiedene charakteristische Eigenschaften erfasst, wie die eigentliche Porengröße innerhalb der Polymerstruktur, deren Verteilung und dem Porenvolumen. Zu diesem Zweck besteht die Möglichkeit, entweder Gase (BET) oder auch Flüssigkeiten wie Quecksilber (Hg-Porosimetrie) in die Poren zu pressen, um damit Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Polymers zu ziehen. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenstruktur des Polymers mittels der BET-Methode (BET = BRUNNAUER-EMMET-TELLER) mit flüssigem N<sub>2</sub> untersucht.

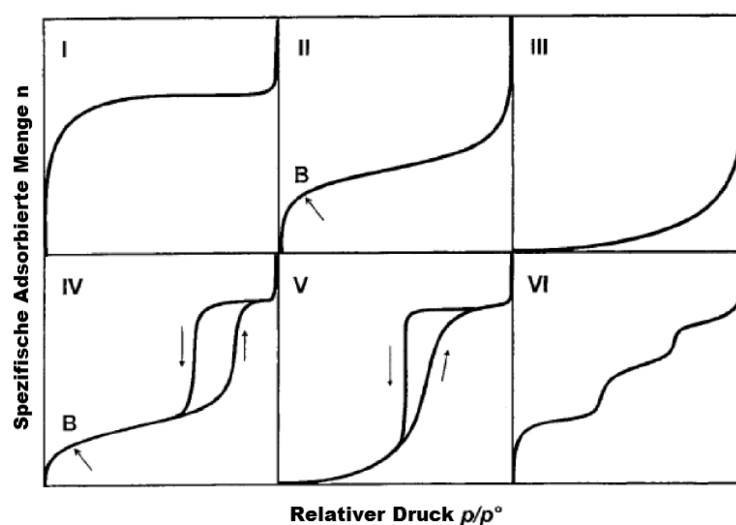
Die Voraussetzungen für die BET-Messung sind u.a.:

- Adsorption und Desorption befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht
- Die Oberfläche ist energetisch homogen
- Die Langmuir-Adsorptionsisotherme gelten für jede einzelne Multischicht

Dabei wird die Adsorption der Gasmoleküle in den porösen Strukturen durch die Adsorptionsisotherme charakterisiert. Für die Messung wird die Probe im Hochvakuum auf –196 °C herabgekühlt und verschlossen. Das System wird danach mit Stickstoff versetzt, welcher bei dieser Temperatur siedet. Der Dampfdruck des Stickstoffs in der Probe wird als Funktion der zugegebenen Menge an N<sub>2</sub> aufgezeichnet und ergibt die Adsorptionsisotherme, welche charakteristisch für die

untersuchte Probe ist. In **Abbildung 89** sind die möglichen und klassifizierten Adsorptionsisothermen zusammengefasst.<sup>[103]</sup> Bei steigendem Druck und konstanter Temperatur bildet sich auf der Oberfläche des Polymers eine Monolage an adsorbiertem Stickstoff aus.

Anhand der genannten Voraussetzungen entsprechen die Isothermen des Typs I-III dem BET-Modell sehr gut. Dabei repräsentiert Typ I eine große Wechselwirkung des Adsorbens (Polymere) mit dem Adsorptiv ( $N_2$  in Gasphase). Es erfolgt daher eine schnelle Adsorption der ersten Schicht Stickstoff auf dem Adsorbens und sobald die Oberfläche voll besetzt ist, lässt sich eine Abflachung der Kurve erkennen. Der Punkt B entspricht dem Punkt, an dem die erste Monolage vollständig ausgebildet ist. Bei der Adsorptionsisotherme des Typs III ist dieser abflachende Verlauf nicht zu erkennen und entspricht daher nur einer schwachen Wechselwirkung mit der Oberfläche, bei der keine echte Monolage ausgebildet wird. Nachdem die Oberfläche und die Poren voll besetzt sind bilden sich mehrere Schichten aus, was zur drastischen Zunahme an der adsorbierten Menge führt. Typ I-III sind zu dem reversibel, was bedeutet, dass bei der Verringerung des Drucks die Menge an adsorbierten Stickstoff direkt in die Gasphase übergeht. Typ IV und V entsprechen einer Adsorptionshysterese, welche aus zwei Teilen besteht. Der erste Teil des Verlaufs entspricht der Erhöhung des Drucks, wobei der Verlauf dem Verhalten der Adsorptionsisotherme des Typs II bzw. Typs III unter Ausbildung der Monolage ähnelt. Sobald die Poren vollständig mit Stickstoff befüllt sind, kommt es zu einem raschen Anstieg des Partialdruckes. Im zweiten Teil kommt es bei der Verringerung des Drucks zu einer Kapillarkondensation, was die Freisetzung von  $N_2$  aus den Poren ist behindert und zur Ausbildung der Hysterese führt. Der Typ VI ist eher selten und entspricht einer schrittweise verlaufenden Ausbildung von mehreren Schichten an nicht porösen Oberflächen.

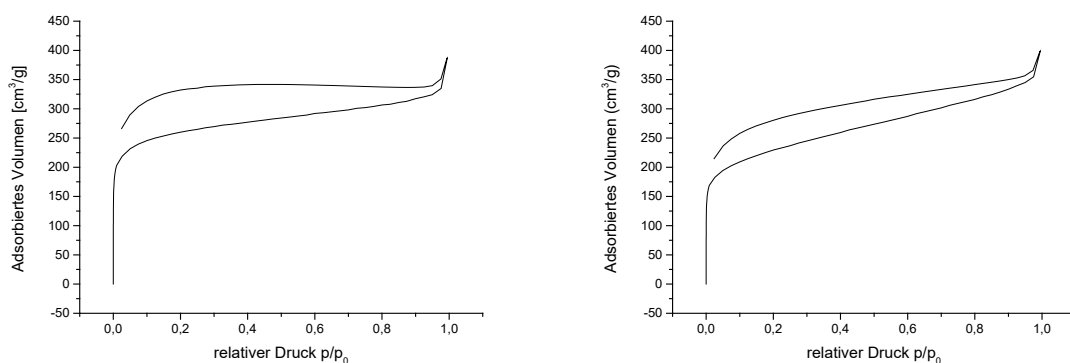


**Abbildung 89:** Nach IUPAC klassifizierte Adsorptionsisotherme.<sup>[103]</sup>

Anhand des relativen Dampfdrucks lässt sich so auf die spezifische Oberfläche des Substrats schließen. Über die Isotherme wird das Volumen der Monoschicht  $V_{\text{Mono}}$  bestimmt, da der Platzbedarf  $A_m$ , die molare Masse  $m_p$  und das molare Volumen  $V_m$  des Adsorbats bekannt sind, lässt sich so mit Hilfe der Avogadro-Konstante die spezifische Oberfläche  $O_{\text{spez.}}$  nach **Gleichung 19** und analog das Gesamtvolumen der Poren bestimmen.

$$O_{\text{spez.}} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot V_{\text{Mono}}}{m_p \cdot V_m} \quad \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad (19)$$

Bei der Bestimmung der Oberfläche mittels der BET-Methode konnte für das Polymer des  $A_4$ -Porphyrins **P-Fe- $T^p$ BrP** ein Wert von  $977,6 \text{ m}^2/\text{g}$  mit einem Gesamtvolumen der Poren von  $0,518 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei einem relativen Druck  $p/p_0$  von 0,976 bestimmt werden (berechnet aus **Abbildung 90 links**). Für **P-Fe- $H^p$ BrP** wurde analog ein Wert von  $828,8 \text{ m}^2/\text{g}$  mit einem Gesamtvolumen der Poren von  $0,549 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei einem relativen Druck  $p/p_0$  von 0,975 erhalten (berechnet aus **Abbildung 90 rechts**). Diese Werte wurden mehrfach bestimmt und entsprechen einer reproduzierbaren Polymerisation beider Komplexe. Die ermittelten Oberflächengrößen liegen mit rund  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  auch in einem erwarteten Bereich für diese Polymere.<sup>[102, 104]</sup>

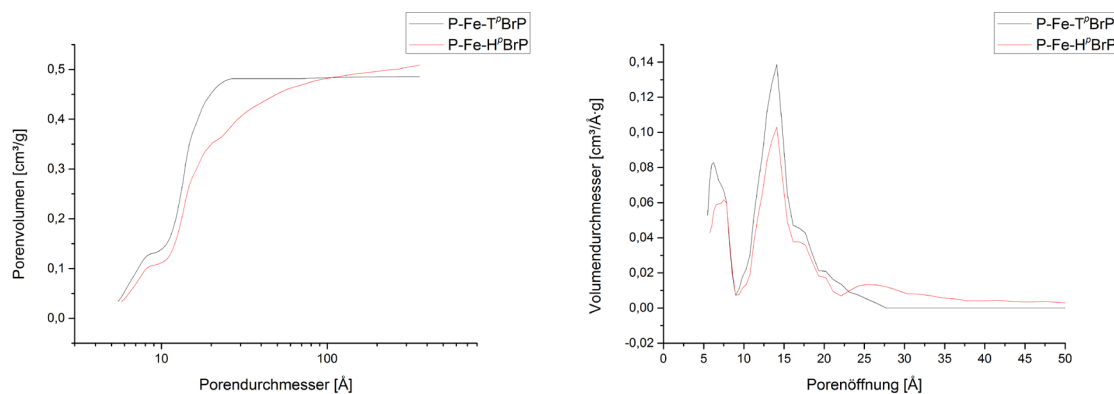


**Abbildung 90: Stickstoffadsorptionsmessungen von P-Fe- $T^p$ BrP (links) und P-Fe- $H^p$ BrP (rechts).**

Auf Grundlage dieser BET-Messungen wurden Berechnungen mittels nicht lokaler Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) durchgeführt. Anhand dieser Berechnungen lässt sich die Porenstruktur innerhalb des Polymers bestimmen. Dabei berechnet sich die Porengrößenverteilung ( $f(D)$ ) (nach **Gleichung 20**) aus den experimentell erhaltenen Adsorptionsisothermen  $N_{\text{exp}}(p/p_0)$  und dem Integral über die minimale und maximale Porengröße ( $D_{\text{min}}$  und  $D_{\text{max}}$ ) in einem Satz theoretischer Adsorptionsisotherme ( $N_{\text{NLDFT}}(p/p_0, D)$ ) (theoretische Werte basierend auf  $N_2$  auf Kohlenstoff bei 77 K, Schlitz-Poren mit Ad- und Desorptionszweig).

$$N_{exp}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{NLDFT}\left(\frac{p}{p_0}, D\right) f(D) dD \quad (20)$$

In **Abbildung 91 links** ist das berechnete kumulative Porenvolumen dargestellt. Es beschreibt den Beitrag verschiedener Porengrößen zum Gesamtvolumen, wobei zwei Abstufungen erkennbar sind. Diese Abstufungen ergeben sich aus daraus, dass kleinere Poren weniger zum Volumen beitragen als größere. Aus dem Verlauf der beiden Kurven lässt sich erkennen, dass beide Polymerstrukturen ähnlich aufgebaut sind. In **Abbildung 91 rechts** ist die Porengrößenverteilung innerhalb der Polymer zu erkennen. Auch hier wird deutlich, dass sich die beiden Polymere **P-Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **P-Fe-H<sup>p</sup>BrP** nur wenig unterscheiden, denn beide Polymere enthalten ein ähnliches Verhältnis zwischen kleinen Poren (5 - 7,5 Å) und größeren Poren mit einem Durchmesser (10 - 20 Å) bestehen. Daher lassen sich die beiden Polymere damit gut in der Reaktivität der katalytischen Sauerstoffreduktion gut vergleichen.

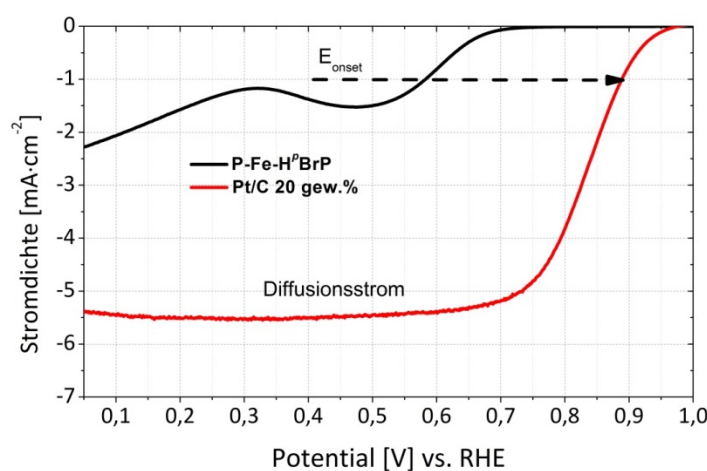


**Abbildung 91: Berechnete kumulative Porenvolumen (links) und die differentielle Porengrößenverteilung (rechts), basierend auf NLDFT-Berechnungen der Adsorptionsisothermen von P-Fe-T<sup>p</sup>BrP und P-Fe-H<sup>p</sup>BrP.**

### 3.3.6 Katalytische Eigenschaften der Polymere P-Fe-T<sup>p</sup>BrP und P-Fe-H<sup>p</sup>BrP bei der Sauerstoffreduktion

Für die ersten katalytischen Experimente wurde das Hangman-Polymer **P-Fe-H<sup>p</sup>BrP** mittels Nafion auf einer rotierenden Scheiben-Elektrode (RDE rotating disc electrode) immobilisiert und in einer selbst entwickelten Apparatur platziert. Die beschichtete Arbeitselektrode ist eine glasartige Kohlenstoffscheibe (glassy-carbon) mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Oberfläche von 0,196 cm<sup>2</sup>. Eine kommerziell erhältliche Wasserstoffelektrode (RHE) wurde als Referenz- und ein Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Anschließend wurde die Lösung für 20 min mit Stickstoff (99,999 %) gespült, worauf zu Beginn der Experimente durch das Reaktionsgefäß, sowie während der

gesamten Versuchsdauer, Sauerstoff (99,9998 %) geleitet wurde. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und atmosphärischen Druck. Erste Messungen fanden in einer alkalischen 0,1M KOH Lösung ( $\text{pH} = 13$ ) statt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in **Abbildung 92** dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch den Vergleich der onset Potentiale bei einem Strom von  $-1 \text{ mA/cm}^2$  mit Platin auf Kohlenstoff als Referenzkatalysator. Man erkennt deutlich, dass das onset Potential vom Hangman-Polymer mit 0,58 V vs. RHE deutlich später auftritt, als das des Referenzsystem (0,89 V vs. RHE). Zudem liegt der Diffusionsstrom deutlich unter dem des Platins, was auf eine schlechte Diffusion von Sauerstoff und Wasser innerhalb des Polymers schließen lässt. Das onset Potential für das Polymer des  $\text{A}_4$ -Porphyrins (**P-Fe-T<sup>p</sup>BrP**) wurde hier nicht bestimmt.

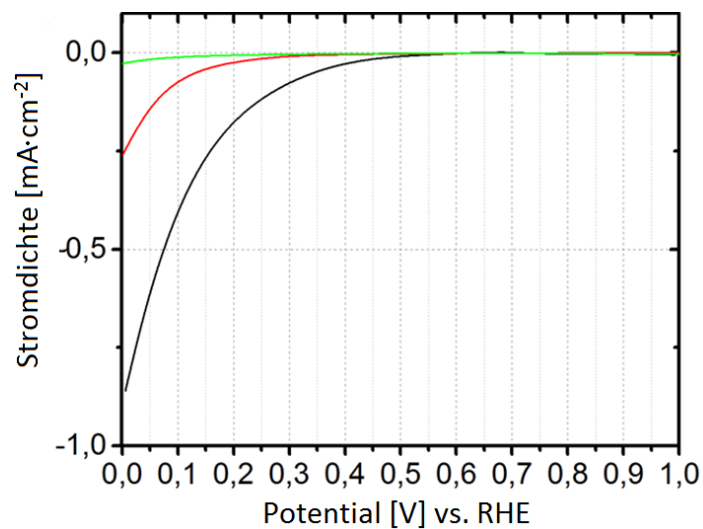


**Abbildung 92:** RDE Messung von **P-H<sup>p</sup>BrP** in 0,1M KOH ( $\text{pH} = 13$ ) bei Raumtemperatur.

Anschließend wurde die RDE unter sauren Bedingungen in einer wässrigen 0,1M  $\text{HClO}_4$ -Lösung ( $\text{pH} = 1$ ) untersucht. In **Abbildung 93** sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengefasst. Aus der Strom-Spannungskurve lässt sich das onset Potential für die katalytische Sauerstoffreduktion bestimmen. Im direkten Vergleich mit den Werten der Sauerstoffreduktion im basischen Bereich erkennt man hier eine starke Abnahme des Reduktionspotentials und der Stromdichte, wobei die starke Abnahme des Reduktionspotentials auf das NERNST-Verhalten in  $\text{pH}$ -Abhängigkeit zurückzuführen ist. Als Vergleich wurde an dieser Stelle außerdem eine unbehandelte „glassy-carbon“-Elektrode verwendet, welche eine vernachlässigbare Aktivität in Bezug auf die Sauerstoffreduktion im untersuchten Potentialbereich besitzt (**Abbildung 93** (grün)). Unter diesen Bedingungen wurde aufgrund des geringen Diffusionsstroms das onset Potential bei einer Stromdichte von  $0,25 \text{ mA/cm}^2$  verglichen. Interessanterweise zeigte das Polymer des  $\text{A}_4$ -Porphyrins **P-Fe-T<sup>p</sup>BrP** ein onset Potential von 165 mV vs. RHE, was deutlich günstiger ist als das des Polymers des Hangmankomplexes **P-Fe-H<sup>p</sup>BrP**, welches ein onset Potential von 0 mV vs. RHE aufweist.



Es konnte somit gezeigt werden, dass eine Polymerisation der beiden Porphyrine **Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **Fe-H<sup>p</sup>BrP** reproduzierbar möglich ist und die Polymere sich für die katalytische Sauerstoffreduktion eignen. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität des A<sub>4</sub>-Porphyrins **P-Fe-T<sup>p</sup>BrP** bei einem pH-Wert von eins durch die Hangmanfunktion nicht verbessert werden konnte. Auch wenn die Aktivität des A<sub>4</sub>-Porphyrins bei pH = 14 nicht bestimmt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivität durch die Hangmanfunktion nicht gesteigert werden dürfte. Die Vermutung liegt nahe, dass ein ähnliches Verhalten wie in der Wasseroxidation vorliegt (Kapitel 3.2) da im stark basischen sowie im stark sauren pH-Bereich die freie Carbonsäure protoniert bzw. deprotoniert vorliegt. Um die Protonen-Shuttle-Funktion der Hangmanfunktion auch im Polymer nutzen zu können, wäre es nötig, den pH-Wert an den pK<sub>s</sub>-Wert der Carbonsäurefunktion anzupassen. Leider war aus Zeitgründen eine Variation des pH-Wertes nicht mehr möglich.

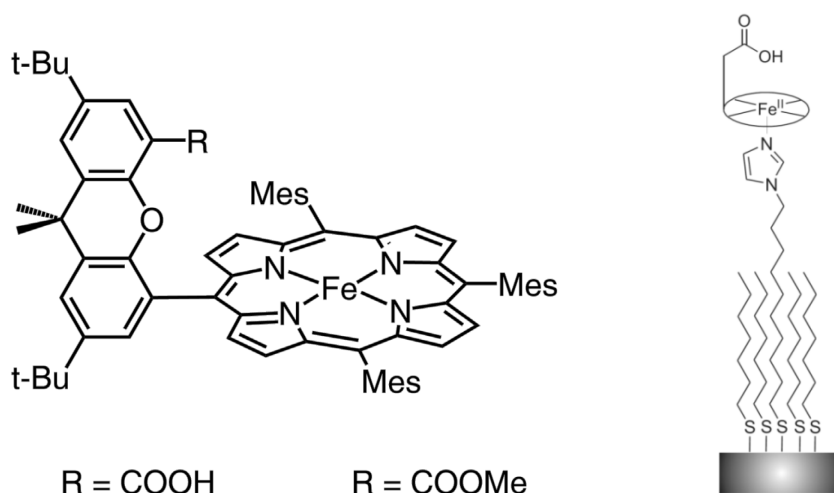


**Abbildung 93:** Sauerstoffreduktion von P-Fe-T<sup>p</sup>BrP (schwarz), P-Fe-H<sup>p</sup>BrP (rot) und glassy-carbon (grün) ohne Katalysator (grün) auf einer RDE bei 1500 min<sup>-1</sup> in 0,1M HClO<sub>4</sub> gesättigt mit O<sub>2</sub>.

Die Ergebnisse dieses Teils dieser Arbeit wurden hauptsächlich in Kooperation mit der TU Berlin durchgeführt. Sie konnten leider aufgrund der Elternzeit meines Kooperationspartners Dr. Johannes Schmidt aus der Gruppe von Prof. Dr. Arne Thomas nicht vervollständigt werden und lassen Raum für zukünftige Forschungsarbeiten.

### 3.3.7 Spektroskopische Untersuchungen an immobilisierten Hangman-Porphyrin-Komplexen mittels oberflächen-verstärkter Raman- und IR-Spektroskopie

Für die Untersuchungen mittels SERR- und SEIRA-Spektroskopie wurden der Hangmankomplex des Eisen-TMP (**FePOH**) sowie dessen Methylester-Analogen (**FePOMe**) nach einer zuvor beschriebenen Methode synthetisiert (**Abbildung 94 links**). Im Anschluss wurden die Komplexe auf einem modifizierten Gold-beschichteten Silizium-Prisma immobilisiert, welches auch als Elektrode fungierte (**Abbildung 94 rechts**).

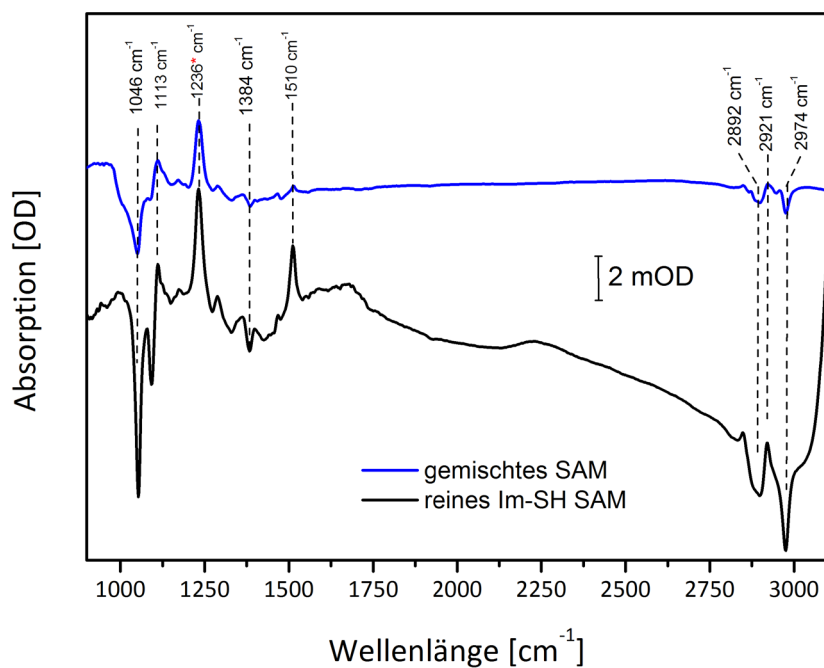


**Abbildung 94:** Struktur der untersuchten Hangman-Porphyrin-Komplexe (links, **FePOH** bzw. **FePOMe**). Schematische Darstellung der immobilisierten Komplexe auf einer beschichteten Goldelektrode (rechts).

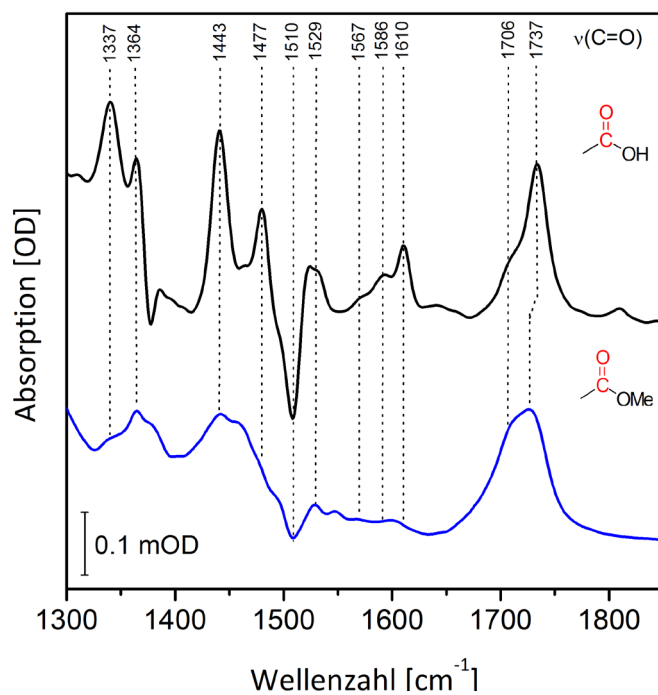
Die Immobilisierung auf der Elektrode erfolgte durch die Koordination des Metallzentrums ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) an einen Imidazolliganden, der über einen langkettigen Alkanthiolrest verfügt und so an die Goldoberfläche gebunden ist. Dafür wurde die abgeschiedene Goldschicht zuerst mit einer monomolekularen Schicht bestehend aus 1-Heptanthiol und 1-(11-Mercaptoundecyl)imidazol in einem Verhältnis von 3:1 modifiziert. Die Ausbildung der SAM-Schicht erfolgte durch Selbstorganisation (SAM steht für „self-assembled monolayer“, also selbstangeordnete Monolage).<sup>[105]</sup> Für die Ausbildung der SAM wurde die Elektrode in einer Ethanollösung mit 0,6 mM 1-Heptanthiol (**C7-SH**) und 0,3mM 1-(11-Mercaptoundecyl)imidazol (**Im-SH**) über Nacht (>16 h) inkubiert. Anschließend wurde die Elektrode gründlich mit Ethanol gewaschen, um die nicht gebundenen Alkylketten zu entfernen. Die hoch-geordnete Anlagerung der Alkylketten auf der Goldoberfläche ist dabei auf die hohe Affinität der Thiol-Endgruppe zu Gold (bzw. generell zu Metallen) zurückzuführen, sowie der attraktiven hydrophoben Wechselwirkungen der Ketten untereinander.<sup>[106]</sup> Die angenommene Ausrichtung der Alkylketten ist in **Abbildung 94** rechts gezeigt.<sup>[107]</sup> Nach anschließender Zugabe der Hangmanporphyrine (gelöst in einem organischen Lösungsmittel) erfolgte die Immobilisation der Komplexe durch Koordination der Imidazol-

Endgruppen an das Eisenzentrum. Die Komplexierung der Imidazolreste wurde in einer ca. 10  $\mu$ M Lösung des Hangmanporphyrins in DCM über einen Zeitraum von 2 h durchgeführt. Nicht gebundene Komplexe wurden durch Waschen mit DCM entfernt. Die anschließenden Messungen mittels SERR- und SEIRA-Spektroskopie erfolgten in einer selbst angefertigten spektro-elektrochemischen Raman- bzw. IR-Zelle im Reflektionsmodus. Der Messaufbau ist in der Literatur beschrieben.<sup>[105]</sup> Durchgeführt wurden die Experimente unter Argonatmosphäre in einem 100mM PBS-Puffersystem (wässriger Phosphatpuffer) mit einer Ag/AgCl 3M KCl Referenzelektrode sowie einer Platin-Gegenelektrode.

Zuerst wurde mittels SEIRA-Spektroskopie die Ausbildung der SAM durch Anlagerung der beiden Thiol-Komponenten (d.h. **Im-SH** und **C7-SH**) auf die Elektrodenoberfläche beobachtet (**Abbildung 95**). Eine Beschichtung erfolgte einerseits mit reinem **Im-SH** und andererseits mit einem Gemisch aus **Im-SH** und **C7-SH** im Verhältnis 1:3 wie zuvor beschrieben. In den SEIRA-Absorptionsspektren, wobei das Spektrum der unbeschichteten Au-Elektrode in Ethanol als Referenzspektrum verwendet wurde, sind für beide Fälle übereinstimmende Bandenmuster erkennbar (**Abbildung 95**). Dies trifft auf die Banden bzw. Bandenbereiche zwischen 2800  $\text{cm}^{-1}$  und 3000  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Bande bei 1113  $\text{cm}^{-1}$  zu. Aufgrund der Positionen und durch den Vergleich beider Spektren lassen sich diese Banden eindeutig den C-H-Streckschwingungen der Methylengruppen der molekularen Bausteine der SAM zuordnen.<sup>[108]</sup> Weiterhin tritt nur bei den gemischten Monolagen eine Bande bei 1510  $\text{cm}^{-1}$  auf, die durch den Vergleich mit Literaturwerten auf eine C=C-Streckschwingung eines deprotonierten Imidazol-Rings zurückzuführen ist.<sup>[109]</sup> Diese kann in beiden Spektren beobachtet werden, wobei die relative Intensität dieser Bande im Falle einer SAM aus reinem **Im-SH** folglich höher sein muss, wie es auch beobachtet wurde (**Abbildung 95**).



**Abbildung 95:** SEIRA-Spektrum einer gemischten SAM mit 1:3 Im-SH und C7-SH (blau) sowie einer reinen SAM mit Im-SH (schwarz).

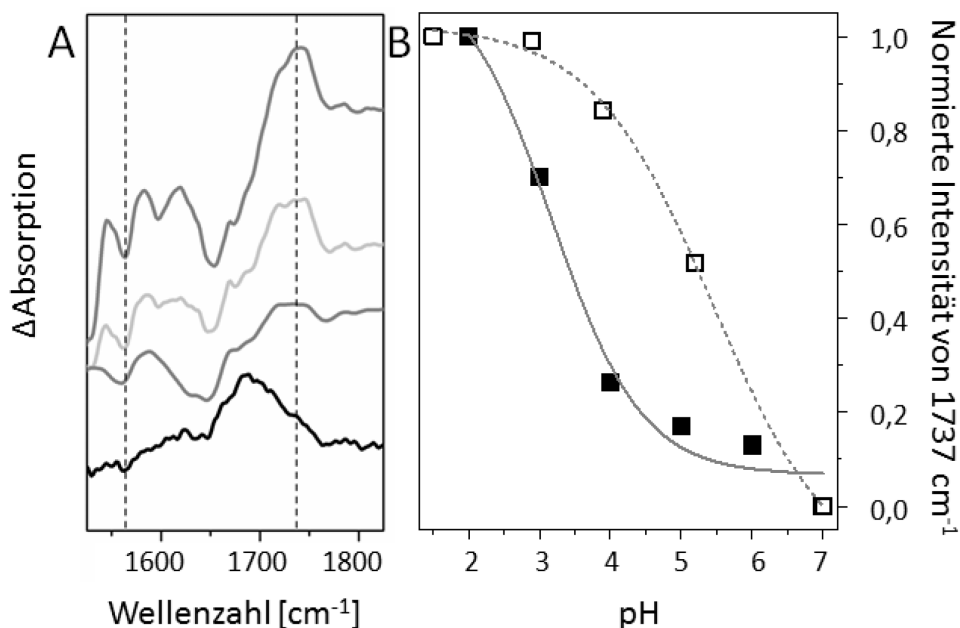


**Abbildung 96:** SEIRA-Spektren der immobilisierten Komplexe FePOH (schwarz) und FePOMe (blau) in MeCN, SAM beschichtete Au-Elektrode diente als Referenz.

In **Abbildung 96** sind die SEIRA-Spektren der beiden Porphyrinkomplexe **FePOH** und **FePOMe**, gelöst in Acetonitril, dargestellt. Die charakteristische Bande für eine freie Carbonsäure, wie man es im Falle des Hangmankomplexes **FePOH** erwarten würde, liegt bei  $1737\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[108]</sup> Durch Methylierung verschiebt sich die Bande um  $10\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen, nämlich zu  $1727\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist charakteristisch und wurde analog auch für andere organische Carbonsäuren nach Methylierung beobachtet und entspricht dem veränderten partiellen Doppelbindungscharakter der C-O-Bindung.<sup>[108]</sup> Eine Schulter bei  $1706\text{ cm}^{-1}$  wird für beide Komplexe beobachtet. Naheliegend ist daher, dass die dazugehörige Bande nicht der Carbonylfunktion beiden Porphyrinkomplexe entstammt. Eine nähere Analyse dieser Bande wurde nicht vorgenommen, da diese nicht störend für nachfolgende Untersuchungen war.

Die starke negative Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$ , die bei beiden Verbindungen auftritt, ist weiterhin im Einklang mit der zuvor getroffenen Zuordnung, d.h. sie gehört dem deprotonierten Imidazol-Ring. Entsprechend verschwindet diese Bande bei der Komplexbildung mit den Eisenporphyrin-Komplexen, da die Imidazol-Gruppe eine Bindung mit dem Eisen-Zentralatom eingeht.

Nach Austausch des Acetonitrils mit 100 mM PBS-Pufferlösung ( $\text{pH} = 7$ ) wurde die Streckschwingung  $\nu(\text{CO})$  bei  $1737\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr beobachtet. Da der  $\text{pH}$ -Wert mit sieben über dem vermuteten  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert der Carbonsäure liegt, deutet diese Beobachtung auf eine Deprotonierung der Carbonsäuregruppe hin. Dies konnte verifiziert werden, da eine leichte Reduzierung des  $\text{pH}$ -Wertes wieder die Ausbildung der Bande bei gleichzeitiger Abnahme einer Bande bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  zur Folge hatte (Vergleich **Abbildung 97 A**). Somit konnte ein Protonierungsbereich zwischen  $\text{pH}$ : 1,6 und 5,5 der Carbonsäure zugeordnet werden. Entsprechend wird die Bande bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  durch die asymmetrische Streckschwingung der deprotonierten Carbonsäurefunktion  $\nu(\text{COO}^-)$  hervorgerufen. Die niederfrequente dazugehörige symmetrische Streckschwingung war aufgrund zahlreicher sich ändernder Banden in dem Bereich um  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  nicht eindeutig zuzuordnen.

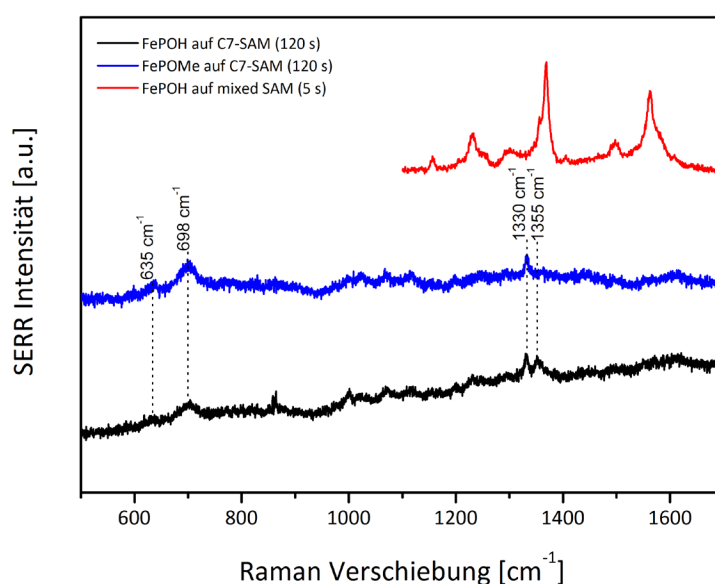


**Abbildung 97:** (A) SEIRA Spektren der Verbindung FePOH bei verschiedenen pH-Werten. Von unten nach oben pH = 5,5, 4,3, 3,0 und 1,6; (B) Normierte Intensität der Bande bei 1737 cm<sup>-1</sup> (gefüllte Kästchen) [oder 1715 cm<sup>-1</sup> beim Austausch mit D<sub>2</sub>O (leere Kästchen)].

In **Abbildung 97 A** wird nur ein kleiner Bereich des SEIRA-Spektrums gezeigt, um die Veränderungen der relevanten Banden bei 1737 cm<sup>-1</sup> und 1565 cm<sup>-1</sup> besser erkennen zu können. Wie bereits erwähnt, wird mit sinkendem pH-Wert eine Zunahme der Bande bei 1737 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die dazugehörige Intensität ist als Funktion des pH-Wertes der Lösung in **Abbildung 97 B** aufgetragen. Der Verlauf entspricht einer typischen pH-Titrationskurve. Aus dem Sattelpunkt einer simulierten Titrationskurve konnte ein pK<sub>s</sub>-Wert von 3,4 ± 0,2 der Hangmanfunktion (COOH) bestimmt werden. Durch Austausch mit deuteriertem Wasser wurde eine Verschiebung der Carbonylschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen hin zu 1715 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung des pK<sub>s</sub>-Wertes von 3,4 ± 0,2 auf 5,2 ± 0,4 in D<sub>2</sub>O bestimmt. Diese Erhöhung aufgrund des Isotopenaustausches steht im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur, wobei die Differenz der beiden pK<sub>s</sub>-Werte ungewöhnlich hoch erscheint.<sup>[110]</sup> Zusätzlich wurden potentialabhängige Messungen mit SEIRA sowohl in MeCN als auch im PBS-Puffer vorgenommen, jedoch ließ sich dabei keine Veränderung der Bande um 1737 cm<sup>-1</sup> erkennen. Dies zeigt, dass die Carbonsäure über den gesamten Potentialbereich stabil bleibt und keine De- bzw. Protonierung durch einen Redoxprozess am Häm bzw. am Eisenatom induziert wird.

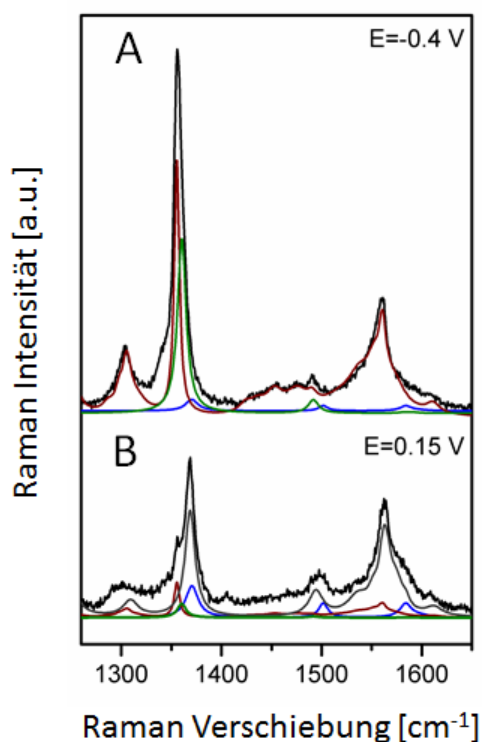
Für die Messungen mit SERR-Spektroskopie (surface enhanced resonance Raman) wurde eine RRE (rotating ring electrode) aus Silber verwendet. Um die nötige Oberflächenverstärkung zu erhalten wurde die Elektrode vorher elektrochemisch aufgeraut. Eine Beschreibung der Prozedur findet sich in

der Literatur.<sup>[111]</sup> Die Beschichtung der Ag-Elektrode mit einer SAM und die anschließende Immobilisierung von Hangman-Komplexen erfolgte wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. In **Abbildung 98** sind die SERR-Spektren nach Zugabe von **FePOH** bzw. **FePOMe** auf unterschiedlichen SAM-Schichten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Porphyrin-Komplexe nicht an die Oberfläche binden, wenn keine Koordination durch die Imidazol-Gruppen vorliegt. Dies lässt sich daraus schließen, da die SERR-Spektren der Komplexe nur im Falle einer SAM-Beschichtung, die **Im-SH** enthält, detektiert werden (rotes Spektrum im Vergleich zu schwarz und blau in **Abbildung 98**). Auch nach längerer Akkumulation sind keine Signale von **FePOH** bzw. **FePOMe** zu erkennen (schwarz und blau), wenn eine reine C7-SAM verwendet wurde.



**Abbildung 98:** SERR-Spektren der Porphyrinkomplexe auf einer RRE [Ag-Elektrode] beschichtet mit C7-SH (blau und schwarz) und gemischter C7-SH/Im-SH SAM (rot), in Klammern die Akkumulierungszeit.

Mit diesem Experiment konnte deutlich gezeigt werden, dass sich auf der RRE eine stabile Monolage an Porphyrin-Komplexen bildete und es möglich war, diese mittels SERR-Spektroskopie zu untersuchen. Die Anregung erfolgte im Bereich der Soret-Bande bei einer Wellenlänge von 413 nm mittels eines Krypton-Ionen-Lasers. Die folgenden Spektren wurden auf die für Eisenporphyrinkomplexe typischen Wellenzahlen hin untersucht: 1355 – 1370 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>), 1560 - 1585 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>) sowie ein breiterer Bereich mit geringerer Intensität zwischen 1485 cm<sup>-1</sup> und 1510 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>). Diese Banden dienten bereits in früheren Publikationen als signifikante Banden für die Identifizierung der Redox- und Spinzustände, sowie des Ligandenumfelds an Eisen-Hämkomplexen.<sup>[112]</sup> Auch hier werden sie zur Identifizierung der vorliegenden Spezies, d.h. ob Eisen in der Oxidationsstufe +2 oder +3 und im High- oder Low-Spin-Zustand vorliegt, verwendet.



**Abbildung 99:** SERR Spektrum von FePOH in 100mM PBS-Puffer bei -0,4 V bzw. 0,15 V vs. Ag/AgCl, 3M KCl (schwarz); und Simulation der Komponenten HS red. (rot), HS ox. (grau), LS red. (grün) und LS ox. (blau).

Die **Abbildung 99** zeigt das SERR-Spektrum des Hangman-Komplexes **FePOH** auf einer Silber-RRE bei einem Potential von 0,4 V bzw. +0,15 V in entgastem PBS-Puffer und unter Argonatmosphäre. Im Spektrum sind die drei charakteristischen Banden  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$ , zu erkennen die im Folgenden näher diskutiert werden. Durch den Vergleich der literaturbekannten Bandenpositionen<sup>[112a, 113]</sup> welche in **Tabelle 11** zusammengefasst und in **Abbildung 99** farblich dargestellt sind, lassen sich die charakteristischen Banden identifizieren. Bei einem Potential von +0,15 V liegt der Hangman-Komplex überwiegend in der oxidierten Form vor, während er bei einem Potential von -0,40 V reduziert wird. Aus den potentialabhängigen Messungen ergibt sich das Verhältnis zweier verschiedener Häm-Spezies (high spin (HS) und low spin (LS)), die wiederum jeweils in zwei Redoxzuständen ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) auftreten können (siehe nächster Abschnitt). In der Koordinationsumgebung des Eisenporphyrins kann man davon ausgehen, dass die fünfte Koordinationsstelle durch das Imidazol besetzt ist, wodurch es mit der SAM verbunden ist. Unter den gewählten Bedingungen wird die sechste Koordinationsstelle nur durch schwach gebundene Liganden wie einem Wassermolekül oder einem Hydroxidion besetzt, welche keinen Einfluss auf die Spinzustände haben.<sup>[112a]</sup> Es wird angenommen, dass keine Verunreinigungen oder unerwünschten Nebenprodukte vorhanden sind, die als sechster Ligand dienen könnten. Selbst wenn Komplexe mit starken Liganden anwesend wären, würden diese nur eine begrenzte Redoxaktivität in dem



untersuchten Potentialbereich aufweisen und bei SERR-Messungen den beobachteten low spin (LS) Zustand beibehalten. Daher liegt der Fokus auf den Untersuchungen des Eisens im high spin (HS) Zustand. Die genaue Zuordnung der einzelnen Redoxzustände während der Messungen sind in **Tabelle 11** dargestellt. Diese Werte dienen als Referenz in dieser Arbeit.

**Tabelle 11: Markerbanden der vier Redoxzustände von FePOH und FePOMe.**

Spezies	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$
Fe <sup>III</sup> -LS	1370	1501	1584
Fe <sup>II</sup> -HS	1355	1490	1560
Fe <sup>III</sup> -HS	1368	1494	1562
Fe <sup>II</sup> -LS	1360	1491	1582

### 3.3.8 Berechnung der relativen Oberflächenkonzentrationen mit SERR

Die Konzentrationen der einzelnen Redoxzustände im Gesamtspektrum lassen sich mit folgenden Formeln berechnen (**Gleichung (21)**).

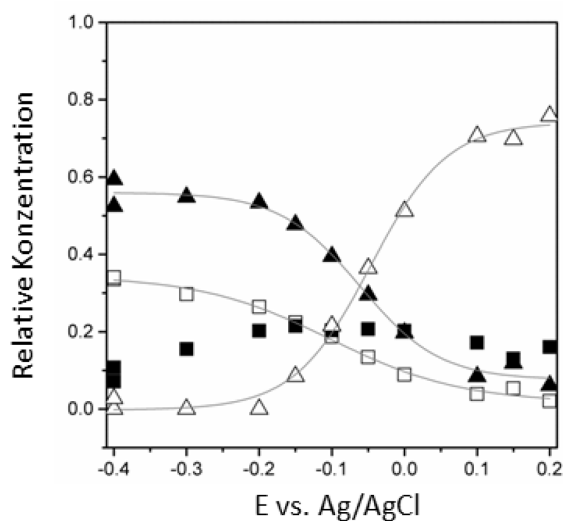
$$c_u \approx f_u \cdot I_u \quad (21)$$

Dabei stellt  $I_u$  die Intensität des spektralen Beitrags der u-ten Spezies dar;  $f_u$  ist dabei der inverse Raman-Streuquerschnitt dieser Spezies. Für die nachfolgende Berechnung wird  $f_u$  der oxidierten Fe<sup>III</sup>-HS Spezies ( $f_{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{HS}}$ ) auf 1 normiert. Die Werte der anderen identifizierten Spezies wurden übernommen und/oder mittels Literaturangaben berechnet.<sup>[113-114]</sup> Für die Berechnung der relativen Konzentration einer Spezies u ergibt sich folgende **Gleichung**:

$$c_u = \frac{c_i f_i}{\sum_g c_g f_g} = \frac{c_i f_i}{0,25 I_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{HS}} + 0,19 I_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{LS}} + 0,68 I_{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{LS}} + I_{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{HS}}} \quad (22)$$

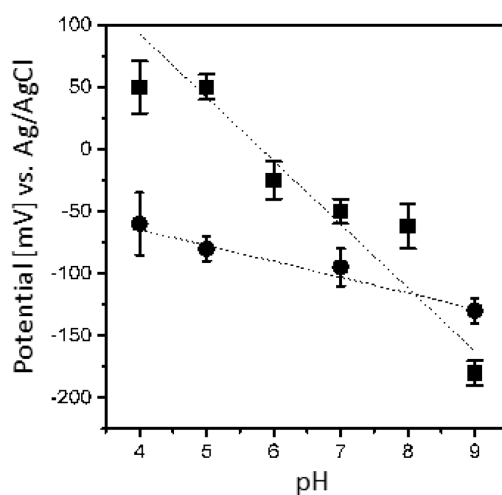
Die so berechneten relativen Einzelkonzentrationen der beobachteten Spezies sind in **Abbildung 100** in Abhängigkeit des angelegten Potentials dargestellt. Bei einem Startpotential von +150 mV liegt demnach ein Gemisch aus Fe<sup>III</sup>-HS und Fe<sup>III</sup>-LS vor, mit Fe<sup>III</sup>-HS als Hauptkomponente. Nach der Reduktion, bei einem Potential von -450 mV, ist die reduzierte Fe<sup>II</sup>-HS Form die dominante Spezies,

jedoch ist auch der Anteil an reduziertem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -LS leicht gestiegen. Der geringe Anteil an der oxidierten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -LS Spezies blieb während der Reduktion nahezu unverändert.



**Abbildung 100:** Potentialabhängiges Verhältnis der relativen Konzentrationen von  $\text{FePOH}$  ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -HS: offenes Dreieck,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -HS: gefülltes Dreieck,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -LS: gefülltes Quadrate und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -LS: offene Quadrate) in einem PBS-Puffer.

Mit Hilfe der so bestimmten Oberflächenkonzentrationen der verschiedenen Redox- und Spinzustände lassen sich Informationen über thermodynamische und kinetische Eigenschaften des Systems ableiten. Das Redox-Potential für  $\text{Fe}$ -HS kann aus dem Sattelpunkt der Kurven in **Abbildung 100** berechnet werden, was einem Fit der NERNSTschen-Gleichung an die Daten entspricht. In **Abbildung 101** ist das Redox-Potential als Funktion des pH-Werts der Pufferlösung aufgetragen.

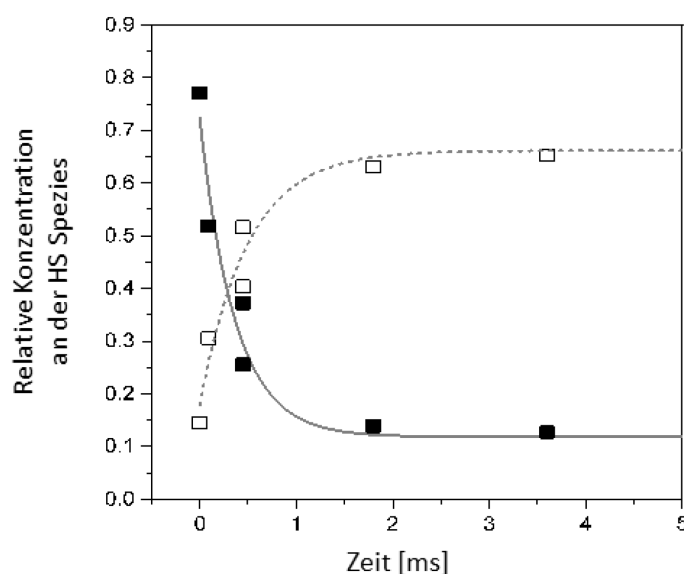


**Abbildung 101:** Berechnete Redoxpotentiale ( $\text{FePOH}$ : Quadrate und  $\text{FePOMe}$ : Kreise) als Funktion des pH Wertes.

Über die NERNSTSche-Gleichung wird das Potential definiert, welches benötigt wird, um das Redoxpaar  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS}$  zu bilden. Dabei zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den beiden Komplexen **FePOH** und **FePOMe**. Während das Potential für **FePOH** mit einem Anstieg von  $57 \pm 5 \text{ mV/pH}$  stark abhängig von pH-Wert ist, bleibt das Redox-Potential für den methylestergeschützten Komplex **FePOMe** über einen großen pH-Bereich nahezu unverändert. Dies deutet auf einen starken Einfluss der freien Carbonsäurefunktion auf das Redox-Verhalten des Hangman-Komplexes hin, was im folgenden Kapitel näher untersucht werden soll.

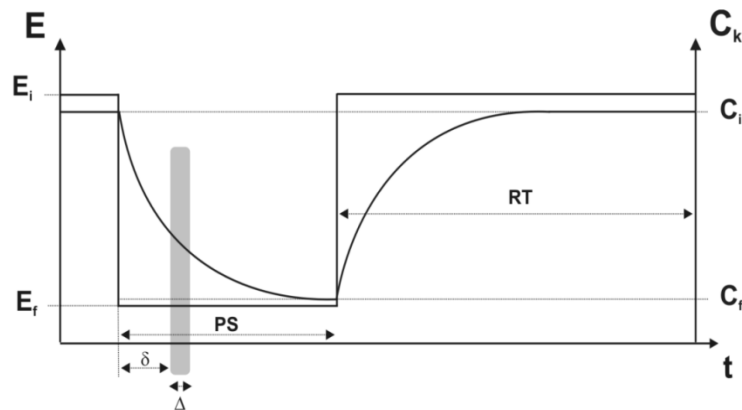
### 3.3.9 Zeitaufgelöste SERR-Spektroskopie zur Bestimmung der Elektronentransferrate im heterogenen System (HET)

Mittels zeitaufgelöster SERR Spektroskopie wurde die Elektronentransferrate  $k_{\text{HET}}$  für die Porphyrin-Komplexe **FePOH** und **FePOMe** in wässriger sowie deuterierter wässriger PBS-Puffer-Lösung ermittelt. Für die Bestimmung der  $k_{\text{HET}}$  wurde bei den pH-Werten sieben und vier die Veränderung des Oxidationszustandes des Eisenzentrums in Folge eines Potentialsprungs beobachtet und der Einfluss des Protonierungsgrades auf den Elektronentransfer untersucht. In **Abbildung 102** ist der zeitliche Verlauf des relativen Anteils an  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS}$ -Spezies zu erkennen. Die Abnahme bzw. die Zunahme dieses Redoxpaars in Abhängigkeit von der Zeit ist deutlich zu sehen. Die Potentiale für den Potentialsprung (von +150 mV auf -450 mV) definieren sich aus den vorherigen Messungen der Oberflächenkonzentration. Dabei wurde ein ausreichend hohes Überpotential von 300 mV gewählt, um bei verschiedenen pH-Werten bei einem Potential von -450 mV eine vollständige Reduktion zu erreichen.



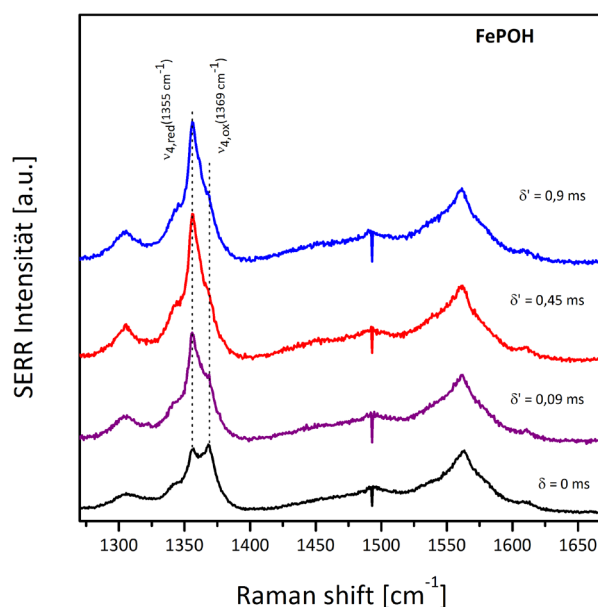
**Abbildung 102:** Relativer Anteil an  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$  (gefüllte Quadrate) und  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HS}$  (offene Quadrate) Komponente von **FePOH** als Funktion der Zeit nach einem Potentialsprung von +150 mV auf -450 mV Ag/AgCl.

Die Abnahme bzw. Zunahme des Anteils einer Eisen-Spezies lässt sich mit einer Exponentialfunktion fitten. Für solch ein hohes Überpotential entspricht die gemessene Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion ungefähr der Geschwindigkeitskonstante für den heterogenen Elektronentransfer  $\kappa_{\text{HET}}$ .<sup>[115]</sup> In allen durchgeführten Messungen ist eine zügige Abnahme der Konzentration der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -HS Spezies mit einer sporadisch auftretenden kurzen Relaxationszeit zu erkennen, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.



**Abbildung 103:** Beispiel eines zeitaufgelösten HET Experiments, PS: Pulszeit, RT: Relaxationszeit.

Die Messdurchführung erfolgte bereits nach in der Literatur beschriebenen Protokollen; eine Messsequenz ist in **Abbildung 103** gezeigt.<sup>[116]</sup> Im Wesentlichen wurde bei der Messung ein Potentialsprung angelegt und SERR-Spektren als Funktion der Zeit ( $\delta$ ) nach dem Potentialsprung gemessen. Aufgrund der kurzen Zeiten im Millisekunden-Bereich wurde jeder Messpunkt durch Aufakkumulieren von vielen Potentialsprüngen bestimmt. Mit Hilfe von Laser-Modulatoren wurde Laser-Licht nur in einem kurzen Zeitintervall ( $\Delta$ ), nach einer Verzögerungszeit ( $\delta$ ) und nach dem Potentialsprung in die Zelle eingekoppelt. Anschließend wurde wieder das Anfangspotential für einen Zeitraum RT (Relaxationszeit) angelegt, um den Ausgangszustand vollständig zurück zu erhalten. Die Sequenz wurde wiederholt, bis ein auswertbares Spektrum erhalten wurde. Dabei hatte die RT ein Verhältnis von 10:1 bezüglich der Pulszeit (PS). Durch das hohe Verhältnis zwischen RT und PS wurde gewährleistet, dass am Ende des Zyklus wieder der Ausgangszustand vorlag. In **Abbildung 104** sind SERR-Spektren von **FePOH** in Abhängigkeit von  $\delta$  als Beispiel gezeigt.



**Abbildung 104:** Zeitaufgelöste SERR Spektren für FePOH nach einem Potentialsprung von +100 mV auf -250 mV bei pH 4.

Die verschiedenen heterogenen Elektronentransferraten (HET) sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Aufgrund von nicht zu vernachlässigbaren Schwankungen kann ein Fehler von 15 % angenommen werden. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Komplexen **FePOH** und **FePOMe** zu erkennen. Während der Methylester-Komplex nahezu keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom pH-Wert aufweist, ist die  $k_{\text{HET}}$  des Hangman-Komplexes bei einem pH-Wert von vier mehr als 25-mal höher als bei einem pH-Wert von sieben. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Komplex in deuterierter Puffer-Lösung: Das Verhältnis zwischen den  $k_{\text{HET}}$  beträgt hier sechs.

**Tabelle 12:** Elektronentransferraten von FePOH und FePOMe in gepufferter PBS Lösung mit pH = 4 und pH = 7.

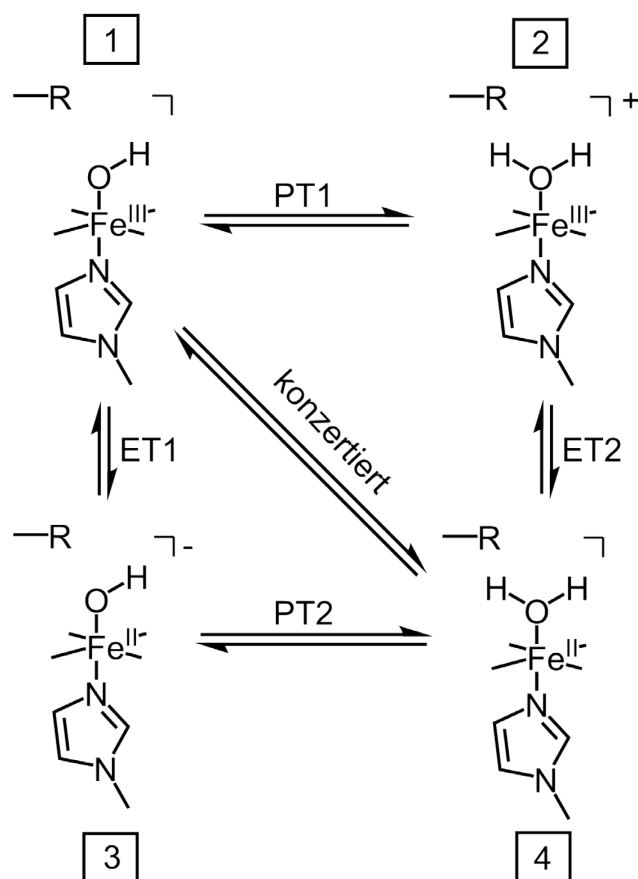
Puffer	pH	$k_{\text{HET}} [\text{s}^{-1}]$	
		FePOH	FePOMe
PBS H <sub>2</sub> O	7	100	7000
PBS H <sub>2</sub> O	4	2800	7800
PBS D <sub>2</sub> O	7	1300	7700
PBS D <sub>2</sub> O	4	8600	5600

Aus diesen bestimmten Werten wurde somit ein eindeutiger Einfluss der Carbonsäurefunktion auf die Geschwindigkeiten des heterogenen Elektronentransfers für die Reduktion des Eisenmetallzentrums nachgewiesen. Zusätzlich lässt sich schlussfolgern, dass bei **FePOMe** nahezu

kein Isotopeneffekt bei beiden pH-Werten zu erkennen ist. Bei **FePOH** tritt hingegen ein deutlicher negativer Isotopeneffekt auf und zwar bei pH vier mit einem Wert von 0,3 und bei pH sieben mit 0,08. Der negative Isotopeneffekt stellt hier eine Besonderheit dar, auf die in den folgenden mechanistischen Erläuterungen eingegangen werden soll.

### 3.3.10 Einflüsse der Hangmanfunktion auf den Mechanismus des Protonen- (PT) und Elektronen- (ET) Transfers

Aus **Abbildung 101** ist ersichtlich, dass die freie Carbonsäurefunktion das Nernstverhalten des Komplexes **FePOH** sowie dessen thermodynamische und kinetische Eigenschaften beeinflusst. Obwohl **FePOMe** keine Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert aufweist, ändert sich das Potential für **FePOH** mit rund  $-57 \text{ mV/pH}$ . Diese Eigenschaft deutet auf einen protonen-gekoppelten Elektronentransfer (PCET) für das Redoxpaar  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  hin. Die NERNSTSche-Gleichung beschreibt, wie sich das Redoxpotential ändert, wenn der pH-Wert variiert wird und/oder Protonen involviert sind. Während der Reduktion wird also neben einem Elektron auch ein Proton auf die reduzierte Spezies übertragen. Durch die gleichzeitige Übertragung wird die Bildung energiereicher Intermediate umgangen. Mittels potentialabhängiger SEIRA-Messungen konnte jedoch gezeigt werden, dass keine Deprotonierung bzw. Protonierung während des Redoxübergangs zwischen  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  stattfindet. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Hydroxidligand bzw. ein Wasserligand die sechste Koordinationsstelle am Eisenzentrum besetzt. Diese protonierbaren Liganden können in der Lage sein den PCET einzuleiten, was in früheren Studien bereits gezeigt wurde.<sup>[117]</sup> Der Nachweis dafür, dass die Hydroxidliganden bzw. Wasserliganden in einen PCET-Prozess involviert sind, ist mittels spektroskopischer Methoden schwierig, da sich die elektronische Konfiguration nur minimal ändert und sich lediglich geringe Veränderungen im niedrigen Frequenzbereich zeigen (zwischen 210 und  $450 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[118]</sup> Es konnte aber in früheren Studien die Existenz eines Hydroxidliganden bzw. Wasserliganden bestätigt werden, welche durch die Hangmanfunktion stabilisiert werden.<sup>[118a]</sup> Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen des Ruthenium-Hangmankomplexes zur katalytischen Wasseroxidation in Kapitel 3.2.6, konnte die Existenz eines zweiten eingelagerten Wassermoleküls in der zweiten Koordinationssphäre bewiesen werden. Ähnliches wurde auch in Arbeiten von GOMES DE GRACIA *et al.* mit einer Amid-Gruppe gezeigt.<sup>[118a]</sup> Aufgrund der Übertragung von Protonen während des Redoxvorgangs lässt sich ein möglicher Mechanismus für den PCET am **FePOH** postulieren, welcher in **Abbildung 105** schematisch dargestellt ist.



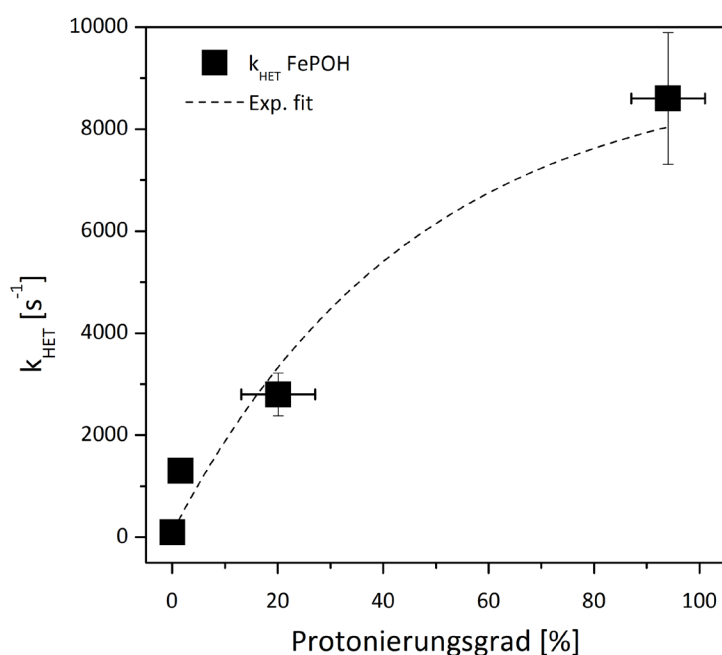
**Abbildung 105:** Möglicher PCET Mechanismus für FePOH. Die Gesamtladung entspricht nicht dem Protonierungsgrad der Hangmanfunktion;  $R = \text{COOH}$  oder  $\text{COO}^-$ .

Ausgehend von der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies des **FePOH** erfolgt die schrittweise Protonierung bzw. Reduktion über zwei mögliche  $1e^-/1H^+$  Transfer-Prozesse zur entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies. Dabei kann entweder erst die Reduktion stattfinden und dann die Protonierung erfolgen (PT1→ET2) oder umgekehrt (ET1→PT2). Im konzertierten Fall finden Reduktion und Protonierung gleichzeitig statt (PCET). Durch die Annahme, dass die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -OH Spezies bei niedrigeren pH-Werten weniger favorisiert ist, als die protonierte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -OH<sub>2</sub>-Spezies, sollte die Reduktion beschleunigt werden. Dieser Trend konnte durch die pH-Abhängigkeit in **Abbildung 101** nachgewiesen werden. Für den Komplex **FePOMe** würde das bedeuten, dass durch das Fehlen der freien Carbonsäurefunktion keine Stabilisierung eines Hydroxidliganden erreicht werden kann und somit die sechste Koordinationsstelle frei bleibt. Dafür würde sprechen, dass nur eine geringe pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials von **FePOMe** zu erkennen ist, was durch die experimentellen Daten unterstützt wird.

$$\frac{1}{10^{pH-pK_a} + 1} = x_{\text{COOH}} \quad (23)$$

Mithilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung (**Gleichung 23**) lässt sich für die verschiedenen pH-Werte (auch in deuterierter Lösung) ein Protonierungsgrad bestimmen. In **Abbildung 106** lässt sich der Einfluss des Protonierungsgrades der freien Carbonsäurefunktion in **FePOH** auf die Elektronentransferrate  $k_{\text{HET}}$  des heterogenen Systems auf der Elektrode erkennen. Dabei steigt die  $k_{\text{HET}}$  mit zunehmendem Protonierungsgrad an. Über einen exponentiellen Fit lassen sich die  $k_{\text{HET}}$  ermitteln.

Da die  $k_{\text{HET}}$  von **FePOMe** annähernd pH-unabhängig ist, deutet dies auf einen schnellen ungehinderten Elektronentransfer hin. Die Geschwindigkeiten liegen sogar im Bereich derer, die für einen direkt gekoppelten Komplex an die Elektrodenoberfläche erwartet werden können und entsprechen somit eher einem „reinen“ Elektronentransfer, welcher unabhängig vom pH-Wert ist.<sup>[119]</sup>



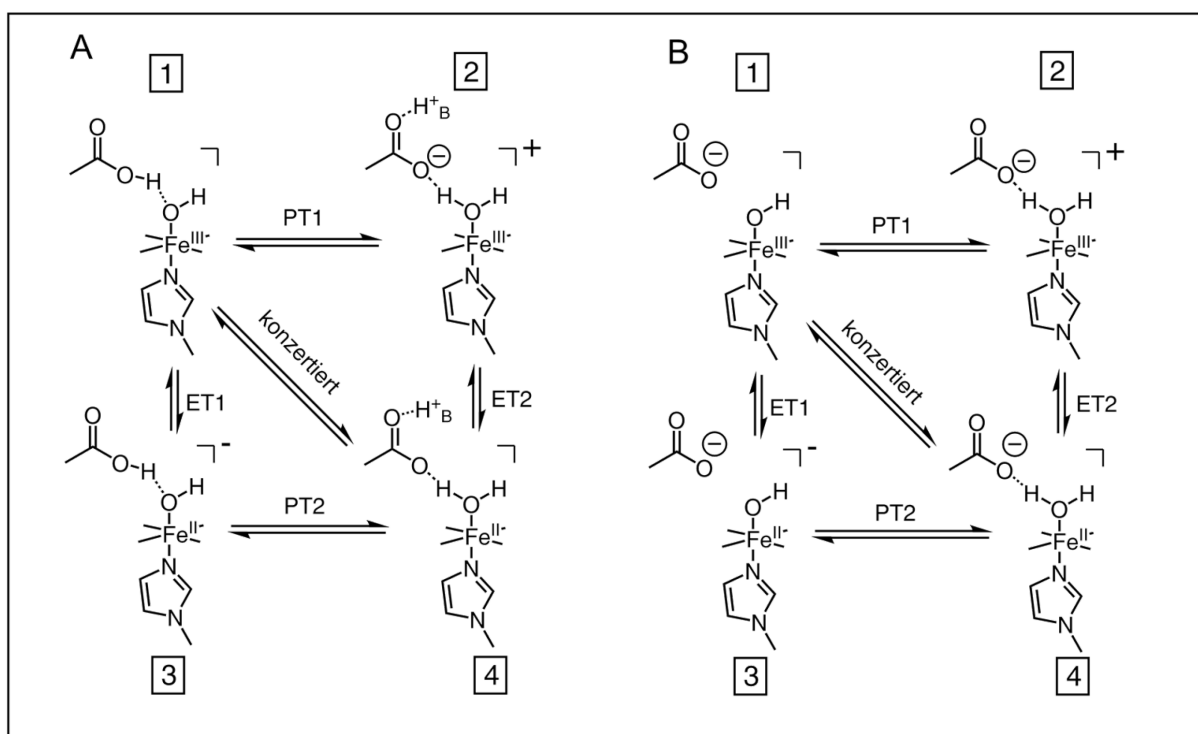
**Abbildung 106:** Abhängigkeit der  $k_{\text{HET}}$  vom Protonierungsgrad der Carbonsäurefunktion in **FePOH**; gepunktete Linie entspricht dem exponentiellen Fit.

Dieses interessante Verhalten des exponentiellen Anstiegs der  $k_{\text{HET}}$  im Zusammenhang mit dem Protonierungsgrad lässt sich nur mit einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Elektronentransfer (ET) und dem Protonentransfer (PT) erklären. Diese Verschiebung ergibt sich durch die Hangmanfunktion, welche in einem deprotonierten und einem protonierten Zustand vorliegen kann, je nach pH-Wert des Puffers.



Diese beiden Zustände weisen dabei eine unterschiedliche Nettoladung auf und verändern somit die elektrostatische Umgebung in der Nähe des Eisenporphyrins - dem katalytisch aktiven Zentrum. Es kommt zu einem Abstoßungseffekt des Elektrons, was mit dem Protonierungsgrad der Carbonsäurefunktion zusammenhängt. Zusätzlich steht durch die Deprotonierung der Carbonsäurefunktion eine negative Ladung dem Eisenzentrum gegenüber, was die Reduktion erschwert. Es ist somit anzunehmen, dass der schnelle Elektronentransfer mit einem langsamen Protonentransfer gekoppelt ist.

Da mittels SEIRA-Messungen festgestellt wurde, dass die Protonierung der Hydroxidspezies durch das Lösemittel erfolgt und nicht durch die Carbonsäurefunktion, ergeben sich zwei mögliche Reaktionsmechanismen, welche in **Abbildung 107** dargestellt sind. Dabei beschreibt der Pfad A den ET und PT über eine protonierte Hangmanfunktion und der Pfad B den ET und PT über den deprotonierten Zustand. Die Reduktion des Komplexes erfolgt über die Elektrode und die Protonierung aus der wässrigen Lösung. In den möglichen Mechanismen (Pfad A und B) ist ein zusätzliches eingelagertes Wassermolekül in der zweiten Koordinationssphäre nicht gezeigt, dieses würde andererseits dem Mechanismus auch nicht widersprechen und kann daher nicht ausgeschlossen werden.



**Abbildung 107: Möglicher PCET Mechanismus für FePOH mit Interaktion der Carbonsäurefunktion (A) im protonierten Zustand und (B) im deprotonierten Zustand. Der Protonentransfer erfolgt aus der Umgebung.**

Im Falle einer protonierten Carbonsäure-Gruppe (bei niedrigem pH-Wert, Pfad A) würde der Protonentransfer zum gebundenen Hydroxidliganden die Bildung der  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ -Spezies erleichtern (PT1). Auf das Gleichgewicht zwischen 1 und 2 folgt anschließend der deutlich schnellere ET2 unter Bildung der reduzierten  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ -Spezies. Das zusätzliche Proton an der Carbonsäurefunktion kann auf den Hydroxidliganden übertragen werden, da diese über eine Wasserstoffbrückenbindung zueinander ausgerichtet sind.

Im Falle einer deprotonierten Säure (bei höheren pH-Wert, Pfad B) müsste die Protonierung des Hydroxidliganden aus der Umgebung erfolgen, was deutlich langsamer ist. Daher würde der ET1 gegenüber der Protonierung PT1 bevorzugt ablaufen. Die Reduktion vor dem Protonentransfer führt jedoch zu einem hoch energetischen Intermediat und bildet zwei negativ geladene Zentren in enger Nachbarschaft innerhalb des Komplexes. In diesem System ist daher davon auszugehen, dass sowohl für den PT1 als auch den ET1 höhere Aktivierungsenergien zur Bildung der Intermediate (2 + 3) benötigt werden und erst im Anschluss die Reaktionen PT2 und ET2 zügig ablaufen können.

Mittels zeitaufgelöster SERR Messungen lässt sich jedoch nur der Redoxzustand am Eisen nicht aber der Protonierungszustand der Carbonsäure verfolgen. Vergleicht man die Elektronentransfers ET1 und ET2 miteinander würde man davon ausgehen, dass der ET2 deutlich schneller ist (unabhängig von Protonierungsgrad), da der ET1 zur Bildung einer energetisch höher geladenen Zwischenstufe führt. Dies steht im Einklang mit dem PCET Mechanismus.<sup>[120]</sup> Daher würde auch die Elektronentransferrate  $k_{\text{HET}}$  ansteigen, wenn der pH-Wert erniedrigt wird und ET2 der dominierende Schritt ist. Bei neutralen und basischen pH-Werten könnten die nacheinander ablaufenden ET und PT durch einen gleichzeitigen PCET ersetzt werden, um direkt von Zustand 1 in 4 überzugehen. Im zeitaufgelösten SERR-Experiment konnte gezeigt werden, dass bei einem neutralen pH-Wert die Geschwindigkeit des HET deutlich zunimmt, dies steht klar im Widerspruch zu einem nacheinander erfolgenden ET und PT.

Kinetische Messungen in deuteriertem Wasser können auf die Existenz eines PCET hindeuten, da normalerweise der Austausch mit einem Isotop zu einem deutlich langsameren HET führt – dies entspräche dem normalen kinetischen Isotopeneffekt. Die Experimente an **FePOH** mit der SEIRA-Spektroskopie zeigen, dass durch die Deuterierung des Wassers der  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert der funktionellen Gruppe verändert wird. Der hier beobachtete inverse kinetische Isotopeneffekt könnte daher auf die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Protonierung und Deprotonierung der Carbonsäurefunktion zurückzuführen sein. Literaturbekannte Komplexe für die katalytische Wasserstoffperoxidzersetzung unterstützen die These eines PCET.<sup>[75, 121]</sup> Bei der katalytischen Wasserstoffperoxidzersetzung sind die Schritte des PT und ET ebenfalls essentiell. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität von **FePOH** bei pH sieben gleich oder sogar besser ist als **FePOMe**, obwohl

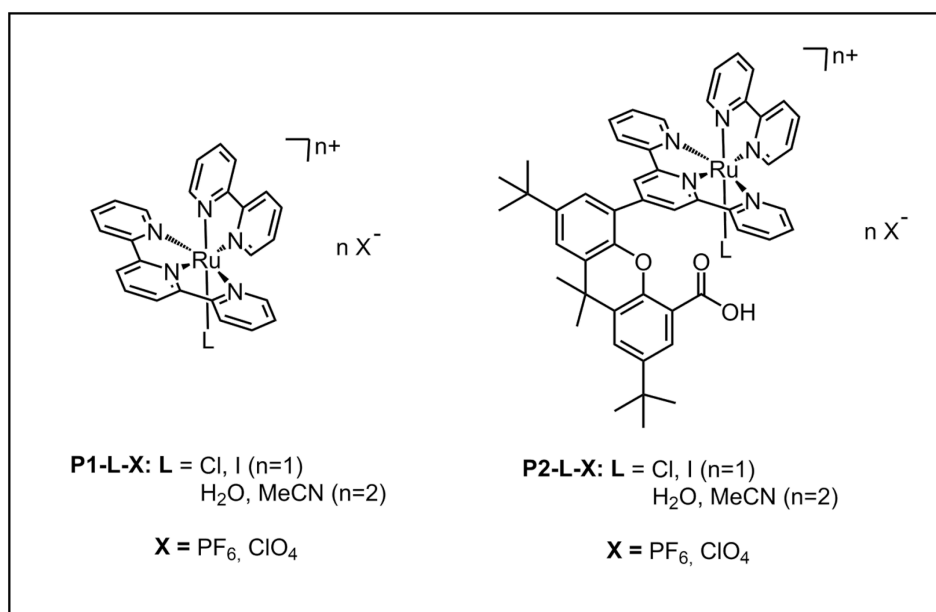
die hier ermittelte HET Geschwindigkeit um zwei Größenordnungen kleiner ist. Wenn die ET- und PT-Prozesse mit einer konstanten PT-Geschwindigkeit nacheinander erfolgen würden, sollte die katalytische Aktivität von **FePOH** bei pH sieben niedriger sein. Bei einem PCET wäre diese langsame Reaktion dann entsprechend schneller, oder zumindest gleich schnell wie im Fall von **FePOMe**.

Obwohl es nicht möglich ist, hier einen genauen Reaktionsweg zu bestimmen, konnte doch gezeigt werden, dass der Protonierungsgrad der Hangmanfunktion einen starken Einfluss auf die HET-Geschwindigkeit des immobilisierten Hangmankomplexes hat. Der Einsatz der Hangmankomplexe in heterogenen Systemen führt zu deutlich höheren Elektronentransferraten als in homogenen Systemen ( $10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).<sup>[122]</sup> Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, den Einfluss der zweiten Koordinationssphäre auf die Prozesse des ET und PT hin zu untersuchen.

## 4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Entwicklung neuer Hangmankomplexe, die auf ihre katalytischen Fähigkeiten bei der Wasseroxidation oder bei der Sauerstoffreduktion hin untersucht wurden. Diese beiden katalytischen Reaktionen sind von entscheidender Rolle bei der Speicherung erneuerbarer Energien in Form einer chemischen Bindung. Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit mechanistische Studien an bekannten Katalysatorsystemen mittels verschiedener spektroskopischer Methoden durchgeführt.

Als Referenzsystem bei der katalytischen Wasseroxidation diente der Komplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>**, welcher nach einer bereits publizierten Vorschrift synthetisiert werden konnte. Durch die Kombination des bekannten Hangmansystems von NOCERA *et al.* mit dem Komplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** konnte eine neue Klasse von Wasseroxidationskatalysatoren **P2** geschaffen werden (**Abbildung 108**).



**Abbildung 108:** In dieser Arbeit verwendete Katalysatoren zur Wasseroxidation.

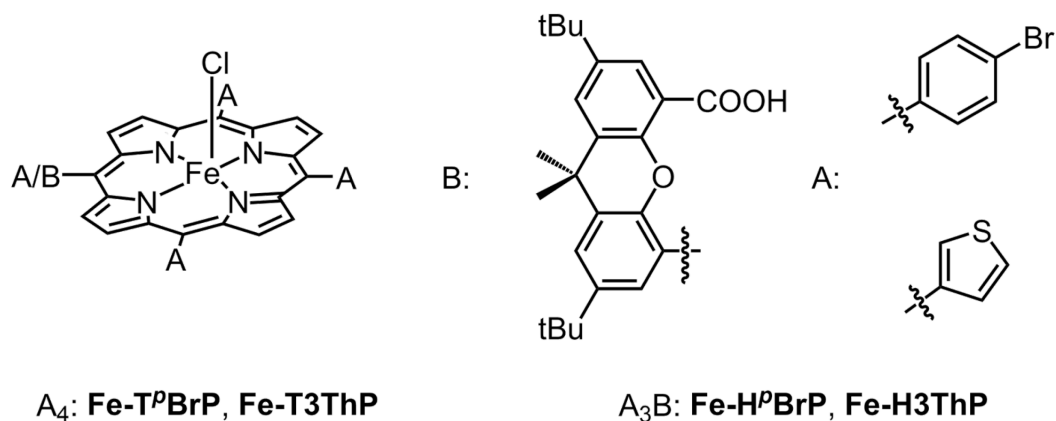
Die Hangmankomplexe **P2** konnten in sehr guten Ausbeuten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Es konnte erstmalig gezeigt werden, dass diese Komplexe in der Lage sind, eine intramolekulare basenassistierte Wasseroxidation zu katalysieren. Bei der Verwendung der Komplexe **P2** wies der Katalysator **P2-I-ClO<sub>4</sub>** mit einer TON von 21,5 nach acht Stunden (beschränkt auf 25 Zyklen) im Vergleich zu den anderen Ruthenium-Hangmankomplexen die größte katalytische Aktivität auf und stand damit im Vordergrund weiterer Untersuchungen. Durch die Verwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN) als Oxidationsmittel war die Katalyse von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in homogenen

Katalysesystemen lediglich auf sehr niedrige pH-Werte beschränkt, was zur Verlangsamung der Katalysegeschwindigkeit (TOF) führte. Mittels UV-Vis-Spektroskopie konnte die Bildung hochvalenter  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH-}$  und  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O-}$  Intermediate durch schrittweise Oxidation des Rutheniumzentrums mit CAN nachgewiesen werden. Durch MALDI-MS/MS Experimente ist es zudem gelungen, den Hangmaneffekt, der durch den Einbau einer Carbonsäurefunktion herbeigeführt wurde, zu beweisen, da die Existenz eines zweiten Wassermoleküls in der zweiten Koordinationssphäre bestätigt werden konnte. Dieser seltene Einblick legte nahe, dass ein zweites Wassermolekül durch Wasserstoffbrückenbindungen so in die Struktur eingelagert wurde, dass die Ausbildung der O-O-Bindung bei der Wasseroxidation unterstützt wird.

Der Verwendung von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** in heterogenen Katalysesystemen war ebenfalls erfolgreich: Durch den Einsatz von Nafion-beschichteten ITO-Glass-Elektroden war es gelungen, den Hangmankomplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** auf einer Oberfläche zu immobilisieren. Dadurch konnten elektrochemische Untersuchungen in allen pH-Bereichen, ohne auf Löslichkeitseffekte und Oxidationsmittel Rücksicht zu nehmen, durchgeführt werden. Bei der Bestimmung der onset-Potentiale (Potential, bei dem die Wasseroxidation beginnt) in verschiedenen wässrigen Pufferlösungen zeigte der Komplex **P2-I-ClO<sub>4</sub>** ein zum Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** stark verändertes Verhalten. Diese pH-Abhängigkeit war auf den Protonierungszustand der freien Carbonsäuregruppe in **P2-I-ClO<sub>4</sub>** zurückzuführen. Durch die Auswertung der onset-Potentiale war es möglich, den  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert von **P2-I-ClO<sub>4</sub>** abzuschätzen; dieser liegt bei etwa 4,6. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass bei diesem pH-Wert der Hangmankomplex, wie erwartet, eine maximale Umsatzfrequenz bei der Wasseroxidation besitzt; sie ist viermal höher als die des Referenzsystems **P1-I-ClO<sub>4</sub>**. So erreichte der Referenzkomplex **P1-I-ClO<sub>4</sub>** innerhalb der ersten Stunde der Elektrokatalyse eine TOF von  $10,8 \pm 0,11 \text{ h}^{-1}$ , welche durch den Hangmanliganden in **P2-I-ClO<sub>4</sub>** auf eine TOF von  $45,6 \pm 0,46 \text{ h}^{-1}$  gesteigert werden konnte. Im Gegensatz dazu ließ sich bei den pH-Werten 3 und 7, wo die Carbonsäuregruppe vollständig protoniert bzw. deprotiert vorliegt, kein signifikanter Unterschied in der Katalyseaktivität beider Komplexe feststellen. Es ist demnach gelungen, die katalytische Aktivität von **P1-I-ClO<sub>4</sub>** durch den Einbau einer Hangmanfunktion signifikant zu steigern.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Synthese und Charakterisierung neuer Hangman-porphyrinbasierter Sauerstoffreduktionskatalysatoren, welche durch Polymerisation auf intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Polymers, die das katalytische Verhalten beeinflussen, untersucht werden sollten. Für die Polymerisation der Sauerstoffreduktionskatalysatoren wurden neue Porphyrinsysteme entwickelt. Diese bestanden einerseits aus *para*-

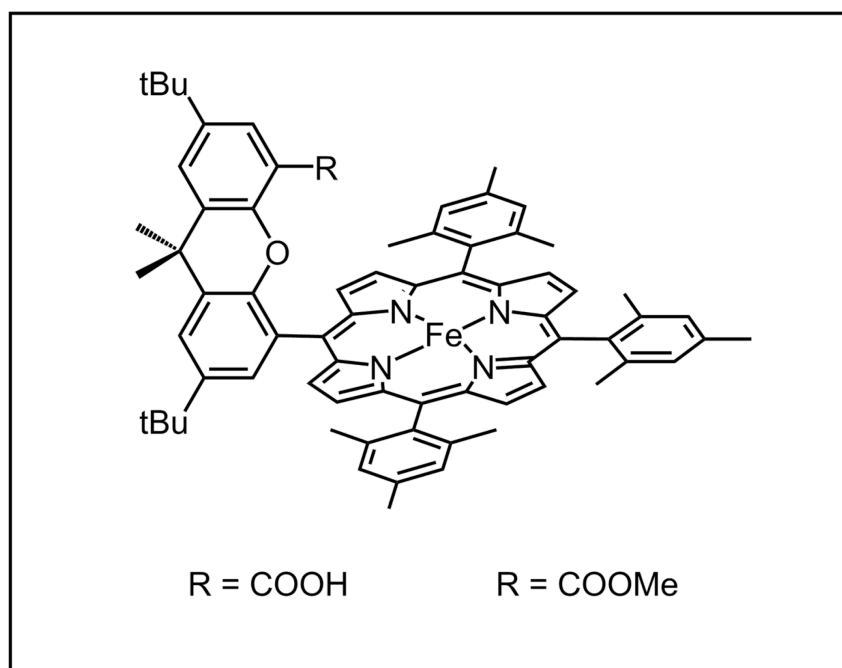
bromphenylsubstituierten und andererseits aus 3-thiophensubstituierten Porphyrinen, welche als Hangmankomplexe und tetrafunktionalisierte Porphyrine synthetisiert und vollständig charakterisiert werden konnten (**Abbildung 109**). Die Polymerisation der Komplexe konnte über die *meso*-Substituenten am Porphyrinring durch Ni(COD)<sub>2</sub> in einer YAMAMOTO-Polymerisation und mit CuI in einer SONOGASHIRA-Polymerisation, sowie oxidativ via Elektrolyse auf einer FTO beschichteten Glaselektrode erreicht werden.



**Abbildung 109: Monomereinheiten für die Polymerisation der ORC.**

Gerade die Polymerisation der *para*-bromfunktionalisierten Porphyrine nach SONOGASHIRA zeigte eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Es konnten mittels BET-Analysen gleichbleibend große Oberflächen für **P-Fe-T<sup>p</sup>BrP** und **P-Fe-H<sup>p</sup>BrP** ermittelt werden. Die nachfolgenden elektrochemisch katalysierten Untersuchungen legten nahe, dass eine Aktivität in der Sauerstoffreduktion besteht. Jedoch wurde durch die Polymerisation der Komplexe keine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften für die Hangmansysteme im Vergleich zu den unfunktionalisierten Systemen erreicht, was vermutlich an der Wahl des pH-Werts liegt. Dennoch konnte präparativ eine Methode aufgezeigt werden, um einfache Porphyrine und Hangmanporphyrine zu polymerisieren und so für heterogene Katalysen zugänglich zu machen.

Ein weiterer wichtiger Teil dieser Arbeit waren Untersuchungen der Komplexe **FePOH** und **FePOMe** (**Abbildung 110**) mittels sowohl oberflächenverstärkter Resonanz-Raman-Spektroskopie (surface enhanced resonance Raman, SERR) als auch oberflächenverstärkter IR-Absorptions-Spektroskopie (surface enhanced-infrared-absorption, SEIRA). Dies waren die ersten Studien an immobilisierten Eisenporphyrinkomplexen, die den Einfluss der Carboxylgruppe der Hangmanfunktion auf eine mögliche Substrataktivierung analysierten. Dabei diente der Komplex **FePOMe** von NOCERA *et al.* (**Abbildung 110**) bei allen Untersuchungen als Referenzsystem.



**Abbildung 110:** Die Komplexe **FePOH** und **FePOMe** für die Untersuchungen mittels **SEIRA-** und **SERR-Spektroskopie**.

Die beiden Komplexe **FePOH** und **FePOMe** wurden auf einer Goldoberfläche auf einer selbstangeordneten Monolage (SAM), die mit Imidazol-Endgruppen versehen war, immobilisiert. Die Gold- bzw. Silberoberfläche diente als Elektrode, um über Potentialveränderung das Redoxverhalten zu beobachten. Durch SEIRA-Differenzspektren konnte der Protonierungsgrad der Carboxylgruppe von **FePOH** bei verschiedenen pH-Werten bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Veränderung einer intensiven Bande bei  $1737\text{ cm}^{-1}$  mit sinkendem pH Wert verfolgt. Über die normierte Intensität wurde eine Titrationskurve erhalten, mit deren Hilfe erstmalig direkt der  $\text{pK}_s$ -Wert der Hangmangruppe ( $3,4 \pm 0,2$ ) bestimmt werden konnte. Durch zeitaufgelöste SERR-Spektroskopie konnte die heterogene Elektronentransfargeschwindigkeit  $k_{\text{HET}}$  für die Reduktion des Eisen(III)metallzentrums erhalten werden. Dabei wurde festgestellt, dass für **FePOMe** nur eine geringe Veränderung der  $k_{\text{HET}}$  mit Variation des pH-Wertes auftritt, jedoch das Gegenteil für **FePOH** zutrifft. Hier verändert sich die  $k_{\text{HET}}$  stark in Abhängigkeit vom pH-Wert und somit auch vom Protonierungsgrad der funktionellen Gruppe. Durch den Einsatz von deuterierten Pufferlösungen wurde für **FePOMe** kein kinetischer Isotopeneffekt gefunden, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Methylesterfunktion nicht in den Redoxprozess am Eisenzentrum involviert ist. Anders ist es bei **FePOH**: Hier stieg die Elektronentransferrate um das etwa 10-fache an und ergibt folglich einen inversen kinetischen Isotopeneffekt. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse aus den ermittelten Elektronentransfargeschwindigkeiten, dem Redoxverhalten von  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  und dem Protonierungsgrad der Carbonsäurefunktion ließ sich ein Mechanismus für die ablaufenden Prozesse postulieren, der im Wesentlichen von zwei Transferreaktionen ausgeht. Zum einen dem

Elektronentransfer (ET) von der Elektrode zum Eisenzentrum und zum anderen von einem Protonentransfer (PT) zum sechsten Liganden am Eisenzentrum des Porphyrins. Durch die Interpretation der SERR- und SEIRA-Spektroskopie konnte bewiesen werden, dass der Protonierungsgrad der Carbonsäurefunktion am Hangmankomplex tatsächlich den ET und den PT beeinflusst. Nur unter neutralen und schwach basischen Bedingungen scheint ein PCET-Mechanismus am wahrscheinlichsten.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Ein Teil der Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Disauerstoff durchgeführt, zu diesem Zweck wurde die Standard-Schlenktechnik verwendet oder in einer Glove-Box gearbeitet. Als Inertgase wurden Stickstoff bzw. Argon verwendet (Firma Air Liquide). Die Trocknung der Lösemittel wie Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Diethylether wurde mit Hilfe der Purification Systemanlagen der Firma MBraun durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wurde zum einen Kieselgel der Firma Acros (Silica Gel 60, Partikelgröße: 0,06–0,2 mm) oder zum anderen Aluminiumoxid der Firma Fluka als stationäre Phase verwendet (pH-Wert = 7,0). Tieftemperaturreaktionen wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Kältemischung von Trockeneis/Ethanol durchgeführt. Die meisten Reagenzien und Lösungsmittel wurden so verwendet, wie sie kommerziell erhältlich waren.

### 5.2 Analytische Methoden zur Katalyse und Charakterisierung der Verbindungen

Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an den Geräten AM-300, DPX-300, AV 300 und AV 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die Messfrequenzen der eingesetzten Geräte betrugen am DPX 300, AV 300 bzw. AM-300 für  $^1\text{H}$ -NMR 300,1 MHz und am AV400 für  $^1\text{H}$ -NMR 400,1 MHz. Für die Messungen wurden QNP-Messköpfe (AM-300, AV 300, DPX-300) verwendet. Als Lösungsmittel für die meisten NMR-Untersuchungen kam deuteriertes Chloroform, Dichlormethan und Tetrahydrofuran zum Einsatz. Die Spektren wurden unter Verwendung des Restprotonensignals des Lösungsmittels kalibriert, wobei die chemische Verschiebung für  $\text{CDCl}_3$  in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren 7.26 ppm (s) beträgt. Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

Massenspektrometrie (MS):

MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Bruker Reflex TMIII gemessen und mit Hilfe von mMass 3 ausgewertet. ESI-Massenspektren wurden mit einem Agilent Technologies 6210 TOF

aufgenommen. Als Elutionsmittel dienten THF, MeCN, Toluol und MeCN mit 0,1 % Ameisensäure, in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

#### UV-Vis Spektroskopie:

Die Aufnahme von UV-Vis-Spektren erfolgte an einem Cary 100 UV-Vis-NIR Spektrometer von Varian mit der Software Cary WinUV. Es wurden SUPRASIL® Messküvetten von Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet. Banden, die nur als Schulter im Spektrum auftreten, werden mit sh gekennzeichnet.

#### Elementaranalysen (EA):

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Zentralen Analytik am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die Bestimmung der Elemente C, H und N erfolgte mit einem Elementanalysator des Typs HEKA tech Euro EA 3000. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen.

#### Cyclovoltammetrie:

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in trockenem DCM, ACN oder DMF mit 0,1M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (Tetrabutylammonium hexafluorophosphat (TBAP)) unter Argonatmosphäre und bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde dabei ein Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 101 von Metrohm und eine Dreikomponentenzelle mit einer Glaskohlenstoffelektrode (Arbeitselektrode), einem Platindraht (Gegenelektrode) und einem Silberdraht oder einer Silber/Silberhexafluorophosphat-Elektrode ((Pseudo)-Referenz-elektrode) verwendet. Die beobachteten Potentiale wurden gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) referenziert.

#### Elektrochemische Analysen für heterogene Systeme:

Die elektrochemischen Analysen wurden mit einem Bio-Logic VMP3 multikanal Potentiostat/Galvanostat mit einem „built-in EIS analyzer“ durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode eine kommerziell erworbene Ag/AgCl/KCl (3M) Elektrode (SENTEC R4) eingesetzt. Die Datenanalyse erfolgte anschließend mittels BIO-Logic EC-Lab Software.

### Katalytische Untersuchungen zur homogenen katalytischen Wasseroxidation:

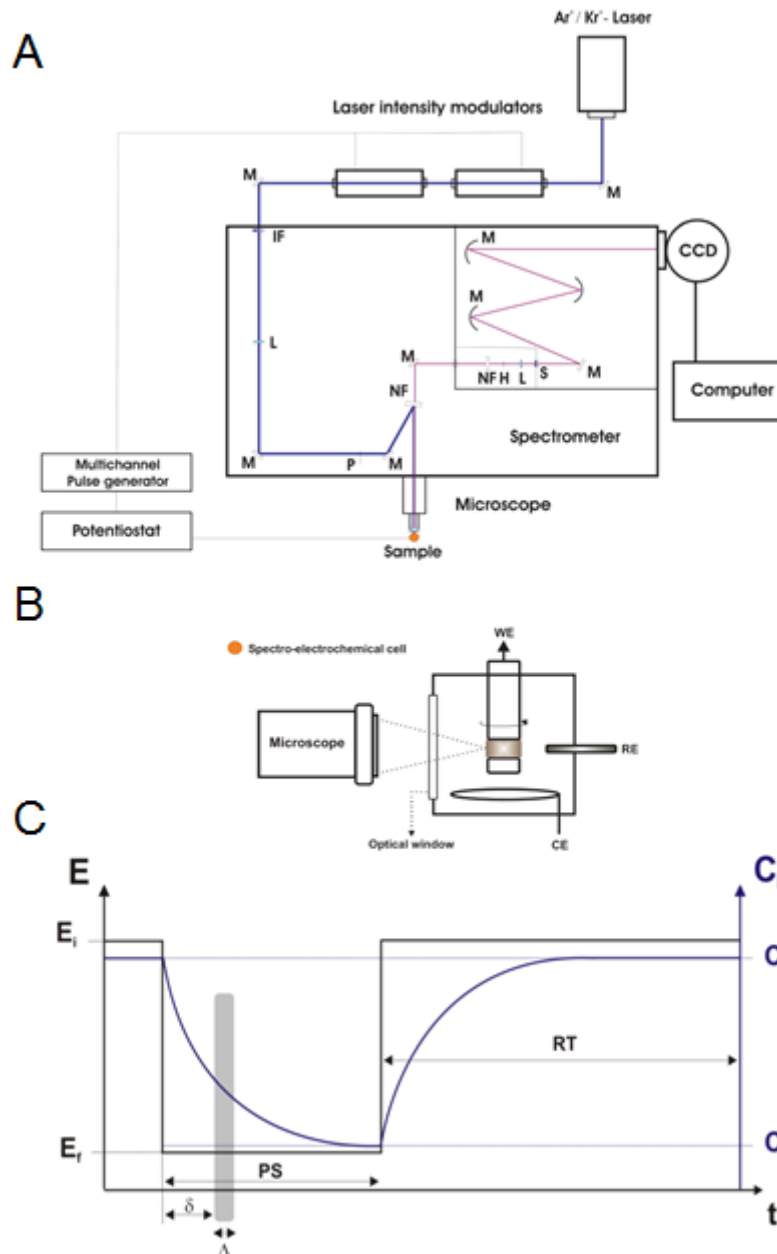
Die katalytischen Experimente wurden mit einem selbst entwickelten Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 7 ml durchgeführt, wobei dieses mit Ethanol auf 20 °C gekühlt und mit einem Septum verschlossen wurde. Die Bildung von Disauerstoff wurde mit Hilfe einer optischen Messsonde (Unisense MicroOptode Meter und Sensor OP-230) beobachtet und aufgezeichnet. Zur Kalibrierung wurde das Reaktionsgefäß mit Argon gespült, bis kein Sauerstoff mehr gemessen werden konnte und auf 0 kalibriert wurde, als maximaler Wert wurde der Sauerstoff aus der Luft bei 20,9 % festgesetzt. Zur Überprüfung und Feststellung der molaren Mengen molekularen Sauerstoffs wurde zusätzlich eine Kalibriergerade erstellt. Dafür wurden mittels luftdichter Spritzen verschiedene, bekannte Mengen an Disauerstoff injiziert.

Bei einem typischen Experiment einer homogenen Verwendung des Katalysators wurde dieser als Feststoff vorgelegt und das Reaktionsgefäß so lang mit Argon gespült, bis der Sauerstoffwert auf 0  $\mu\text{mol/l}$  gesunken war, jedoch für mindestens 15 Minuten. Eine 2 ml entgaste Lösung aus  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (CAN) (100 Äq.) in 1M  $\text{HNO}_3$  und dem gewünschten Additiv wurde mittels einer Spritze hinzugefügt, so dass sich eine  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Lösung des Komplexes ergab. Über den gesamten Reaktionszeitraum wurde das Reaktionsgefäß auf 20 °C gekühlt.

### Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Spektroskopie:

Für die Untersuchungen mittels SERRS wurde ein 413 nm Krypton Ionen Laser (Coherent Innova 300c) verbunden mit einem zweistufen Spektrograph (Jobin Yvon LabRam 800 HR) und einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten CCD in einem 180° Winkel verwendet (**Abbildung 111**). Der Laser wurde mit Hilfe eines Nikon 20

Objektiv (N. A. 0.35) in einem Abstand von 20 mm fokussiert. Die einwirkende Leistung des Lasers auf die Probe hatte damit einen ungefähren Wert von 1 mW. Die Aufnahmezeiten der Spektren betrugen für die stationären Messungen zwischen 5 und 60 Sekunden, bei zeitaufgelösten Messungen zwischen 120 und 180 Sekunden. Alle Messungen wurden so lange wiederholt, bis eine Reproduzierbarkeit gewährleistet war. Für die zeitaufgelösten Messungen wurden verschiedene Potentialsprünge mit unterschiedlichen Höhen und Zeiten untersucht, bis sich die Änderung der Redox-Zustände eingestellt hatte, welche in früheren Untersuchungen bestätigt wurden.<sup>[116c]</sup> Nach Abzug des Hintergrunds wurden alle Spektren mit einer eigenen Software untersucht und ausgewertet.



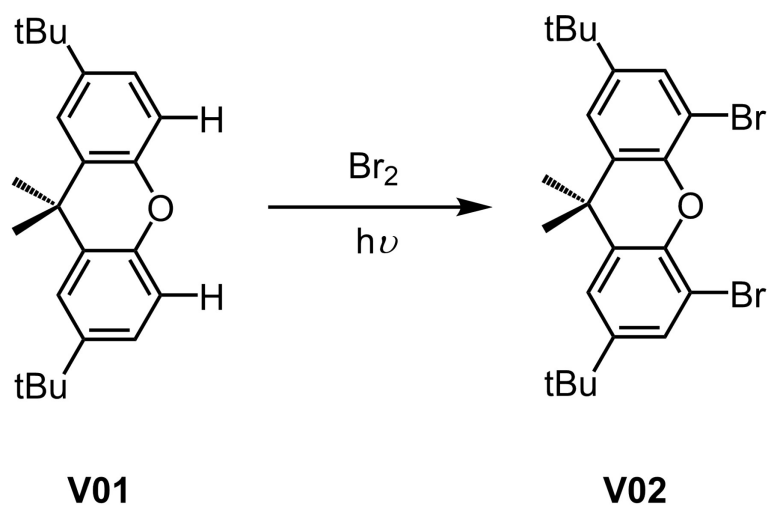
**Abbildung 111: A: schematische Darstellung des Laser-Setups, H: Loch, L: Linse, M: Spiegel, NF: notch Filter, P: kleines Loch, S: Schlitz; B: SERR Setup für die Oberflächencharakterisierung; C: zeitaufgelöstes Experiment als Beispiel, PS und RT Messintervall.**

Oberflächenverstärkte Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (SEIRA):

SEIRA Messungen wurden mit Hilfe eines Bruker IFS 66v/s Spektrometers durchgeführt, welcher mit einem photoleitenden MCT Detektor verbunden war. 400 Scans wurden für ein Spektrum mit der Auflösung von ungefähr  $4 \text{ cm}^{-1}$  zusammengefügt.

### 5.3 Synthese von Wasseroxidationskatalysatoren

#### 5.3.1 Synthese von 4,5-Dibrom-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V02



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 30,00 g (93,00 mmol) **V01** in 50,0 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter Argon-Schutzgasatmosphäre bei 0 °C unter Rühren langsam tropfenweisen mit 12,5 ml (250,00 mmol) Brom versetzt. Die gebildeten Bromwasserstoffdämpfe wurden während der Reaktion in Wasser geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie lässt sich der Reaktionsverlauf ohne vorherige Aufarbeitung verfolgen. Falls die Bromierung nicht vollständig war, wurde die Reaktionslösung für 30 min mit einer 250 W Lampe bestrahlt. Anschließend wurde die organische Phase drei Mal mit Wasser gewaschen und zu der organischen Phase Aceton gegeben, bis das überschüssige Brom verbraucht war und eine Entfärbung der Lösung auftrat. Die Trocknung der organischen Phase wurde vorsichtig, aufgrund des gebildeten Bromacetons, über Magnesiumsulfat durchgeführt. Unter verminderten Druck konnte das Produkt **V02** als weißer Feststoff erhalten werden, welcher anschließend mit Ethanol umkristallisiert wurde.

**Ausbeute:**  $\eta = 99 \%$  44,20 g (92,05 mmol).

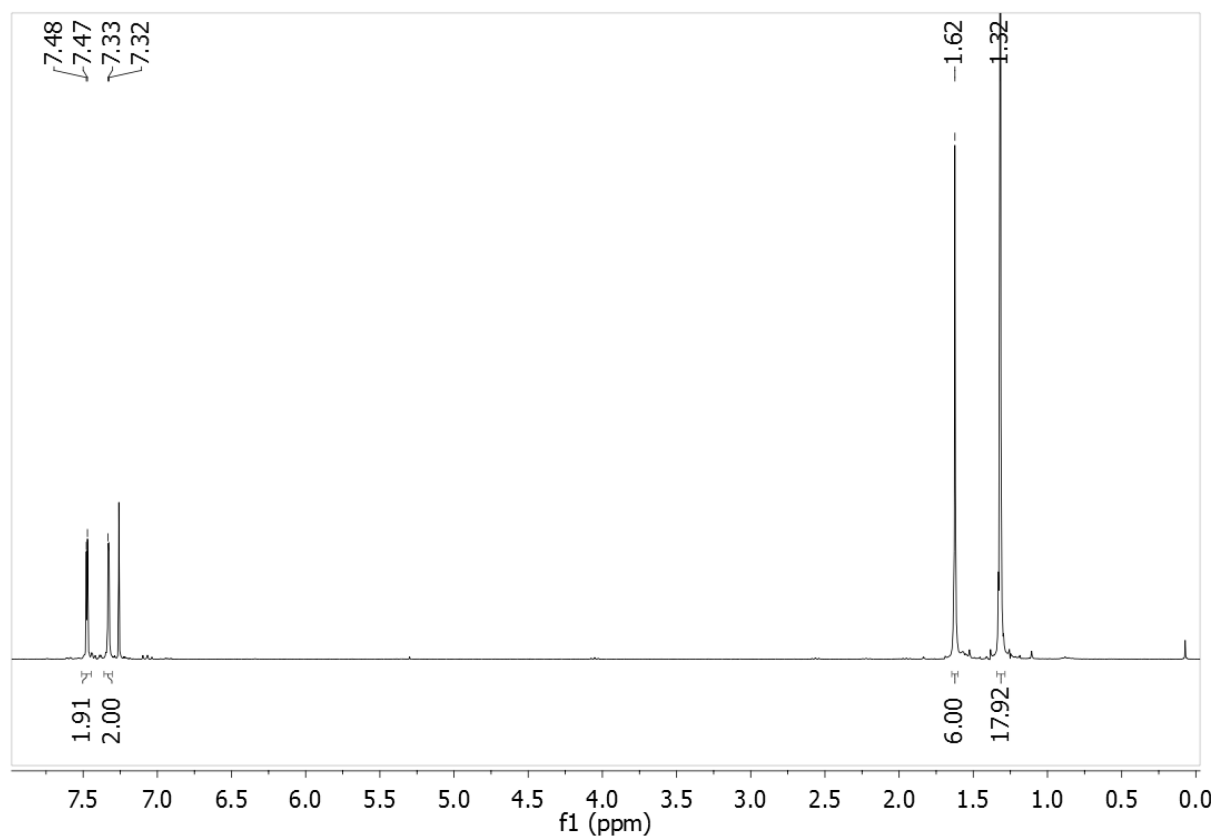
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}$

Ber. [%]: C: 57,52 H: 5,88

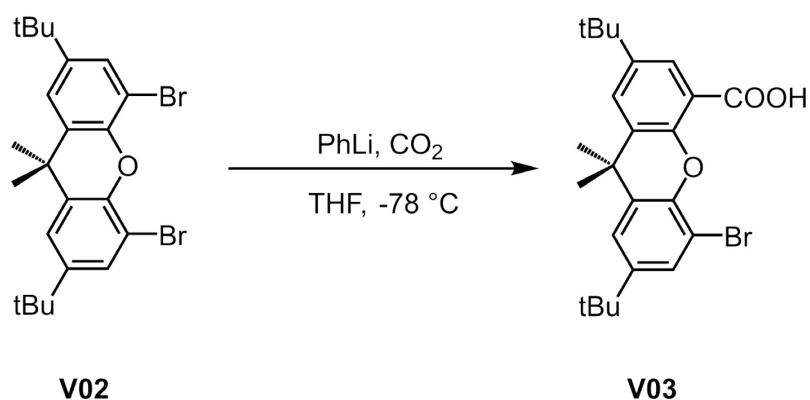
Gef. [%]: C: 57,29 H: 5,90.

Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,48$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 2H, arom-**H**),  $7,32$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 2H, arom-**H**),  $1,62$  (s, 6H, Me-**H**),  $1,32$  (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ -**H**) ppm.



**Abbildung 112:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,5-Dibrom-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V02.

5.3.2 Synthese von 4-Brom-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V03

In einem 250 ml Schlenkkolben wurde unter Argon-Atmosphäre 1,00 g (2,08 mmol) **V02** in 80 ml THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit 1,4 ml (2,52 mmol, 1,2 Äq.) 1,8 M Phenyllithium in Hexan, über einen Zeitraum von 10 min versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 60 min gerührt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Anschluss über 15 min  $\text{CO}_2$ -Gas in die Lösung geleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 30 ml 2M HCl versetzt und 5 min gerührt. Das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ausfallende weiße Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (1:1 Dichlormethan/Hexan). Das Produkt **V03** wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 72\%$       0,67 g (1,50 mmol).

Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,91$  (s, 1H, COOH), 8,19 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,67 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,51 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 7,41 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 1,68 (s, 6H, Me-H), 1,36 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,34 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ) ppm.

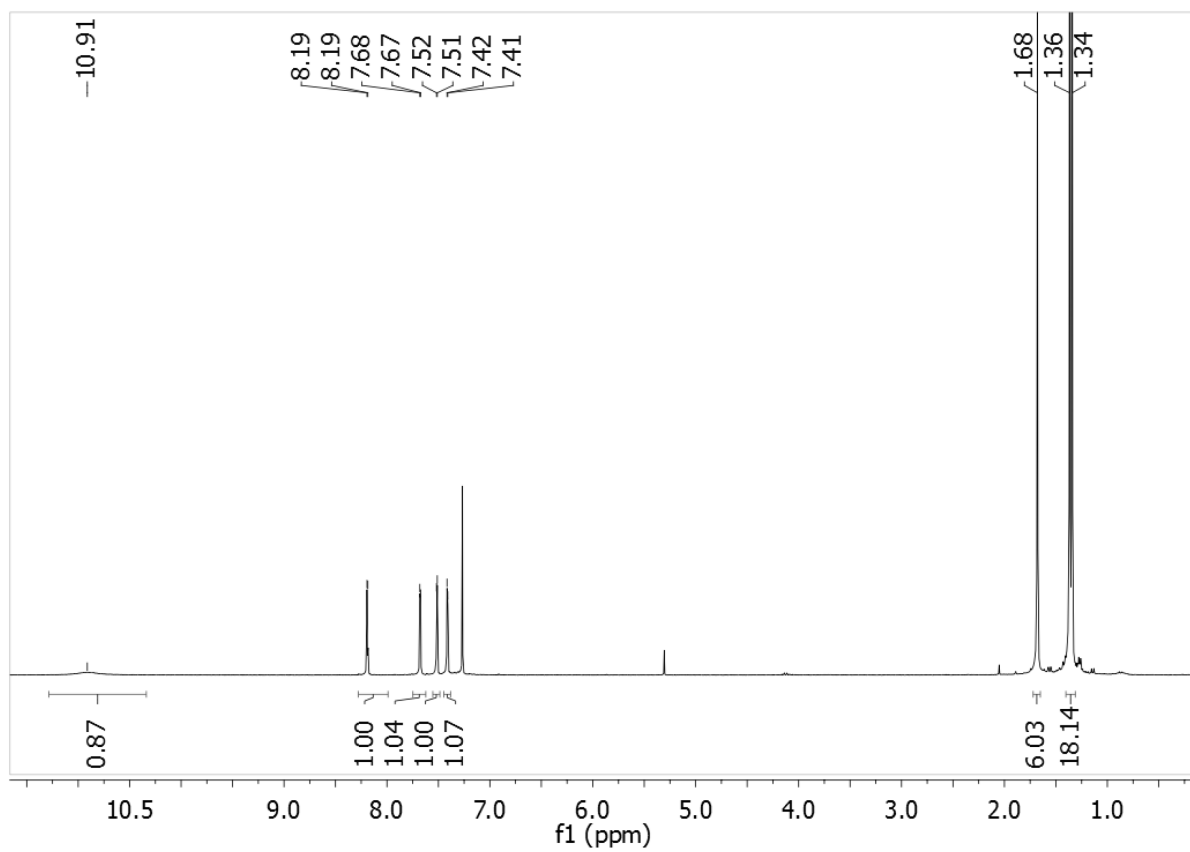
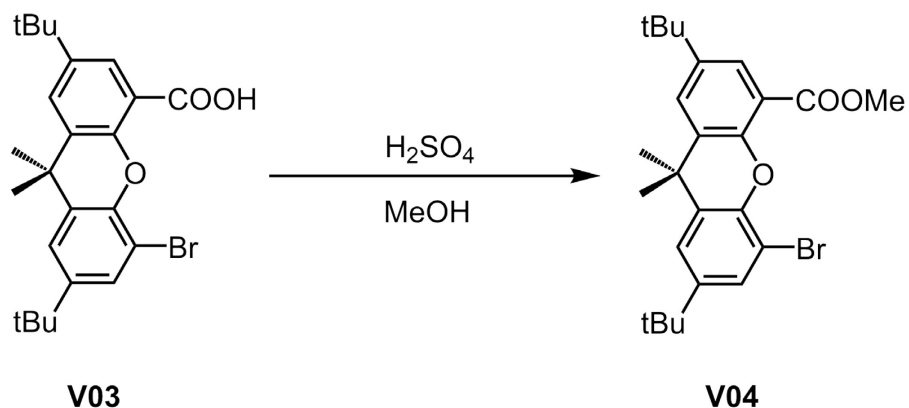


Abbildung 113:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Brom-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V03.



### 5.3.3 Synthese von 4-Brom-5-methoxycarbonyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V04

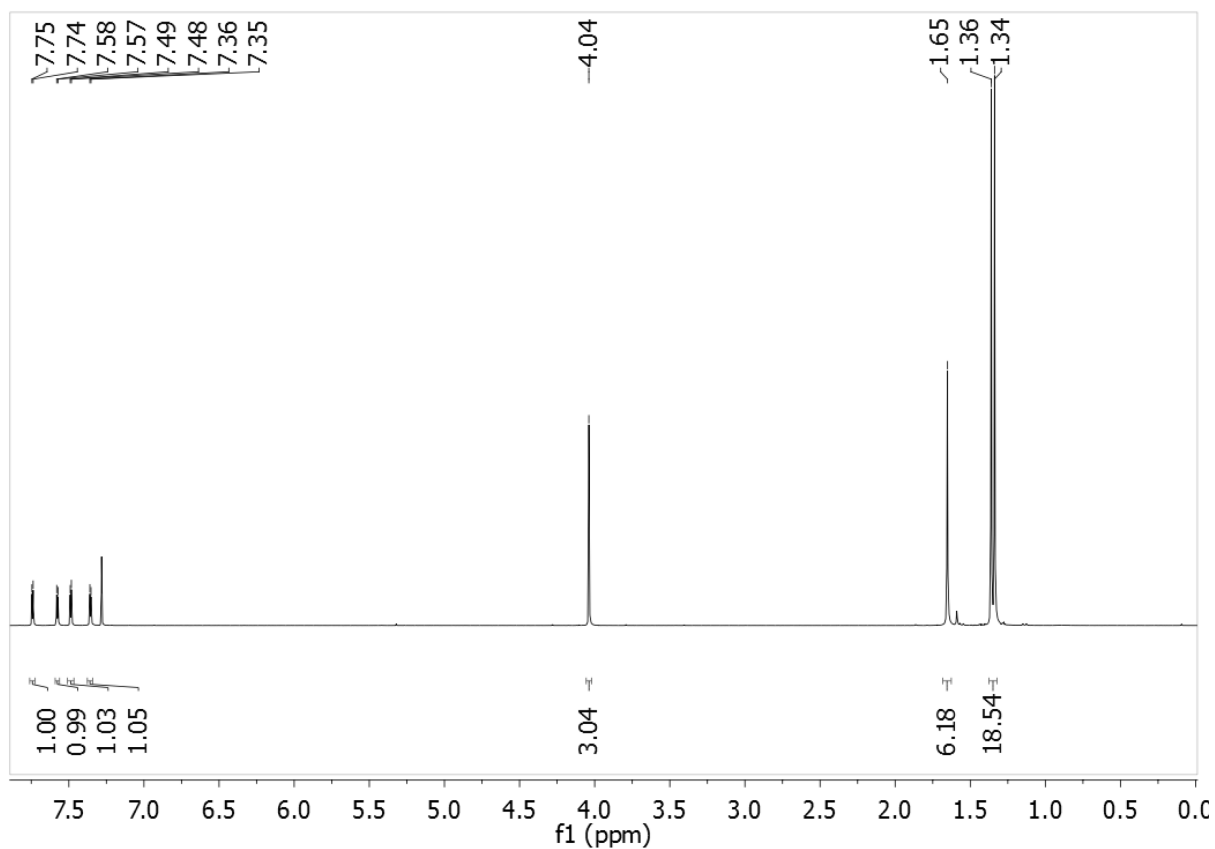


1,00 g (2,25 mmol) **V03** wurden mit 50 ml Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure in einen 100 ml Rundkolben versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung unter verminderten Druck eingeeengt und der Rückstand mit 15 %iger HCl-Lösung versetzt. Eine Extraktion der wässrigen Phase erfolgte dreimal mit Dichlormethan, wobei anschließend die vereinigte organische Phase zweimal mit Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen wurde. Die Trocknung der organischen Phase wurde über Magnesiumsulfat durchgeführt und das Rohprodukt unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit reinem Dichlormethan, dabei wurde das Produkt **V04** als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 80 \%$       0,83 g (1,80 mmol).

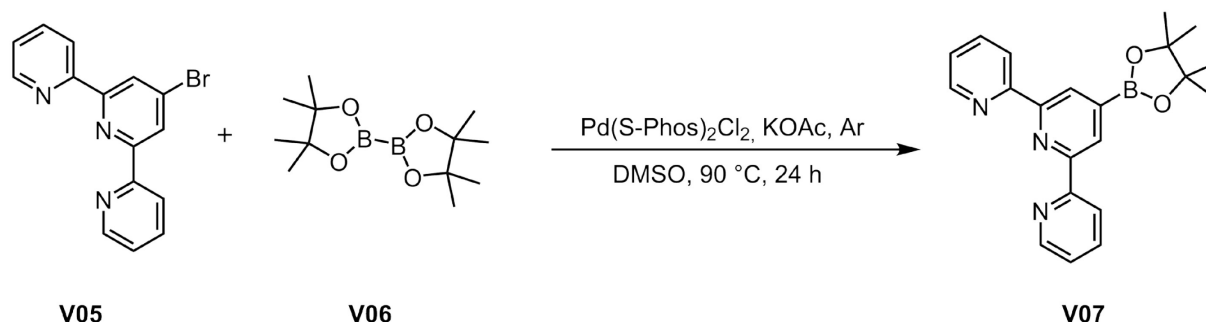
#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,74$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,58 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,49 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 7,36 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 4,04 (s, 3H, OMe-H), 1,65 (s, 6H, Me-H), 1,36 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,34 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ) ppm.

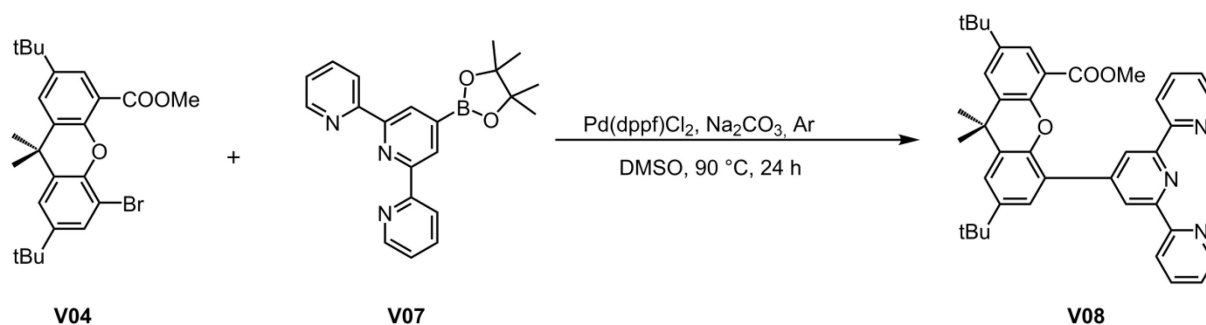


**Abbildung 114:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Brom-5-methoxycarbonyl-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V04.

### 5.3.4 Synthese von 4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V08



0,31 g (1,0 mmol; 1,0 Äq.) **V05**, 0,30 g (1,2 mmol; 1,2 Äq.) **V06** und 0,30 g (3,0 mmol; 3,0 Äq.) Kaliumacetat wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß für 30 min bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden 12 ml trockenes DMSO hinzugegeben und 15 min mit Argon entgast. Als Katalysator wurden 10 mol %  $\text{Pd}(\text{S-Phos})_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben und für einen Zeitraum von 24 h auf 90 °C erwärmt.



Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden 550 mg (1,2 mmol, 1,2 Äq.) **V04** und 300 mg (1,0 mmol, 3,0 Äq.)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Argongegenstrom hinzugegeben. Weiterhin wurden der Reaktion 10 mol %  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  als Katalysator zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde erneut für mindestens 24 h auf 90 °C unter Argon erwärmt. Die Extraktion erfolgte direkt nach dem Abkühlen mit einem Gemisch von Wasser und Chloroform. Anschließend wurde die vereinigte organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (pH = 7), bei der im ersten Schritt das Edukt **V04** mit reinem DCM abgetrennt und anschließend mit reinem EtOAc das Rohprodukt erhalten wurde. Dabei ist das Rohprodukt als grün fluoreszierende Bande auf der Säule zu erkennen. Die Produktfraktion wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und ein öliger Rückstand isoliert. Dieser

ölige Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und anschließend im Ultraschallbad kristallisierte das Produkt **V08** als weißer Feststoff aus.

**Ausbeute:**  $\eta = 53 \%$  0,39 g (0,64 mmol) basierend auf **V04**.

Spektroskopische Daten

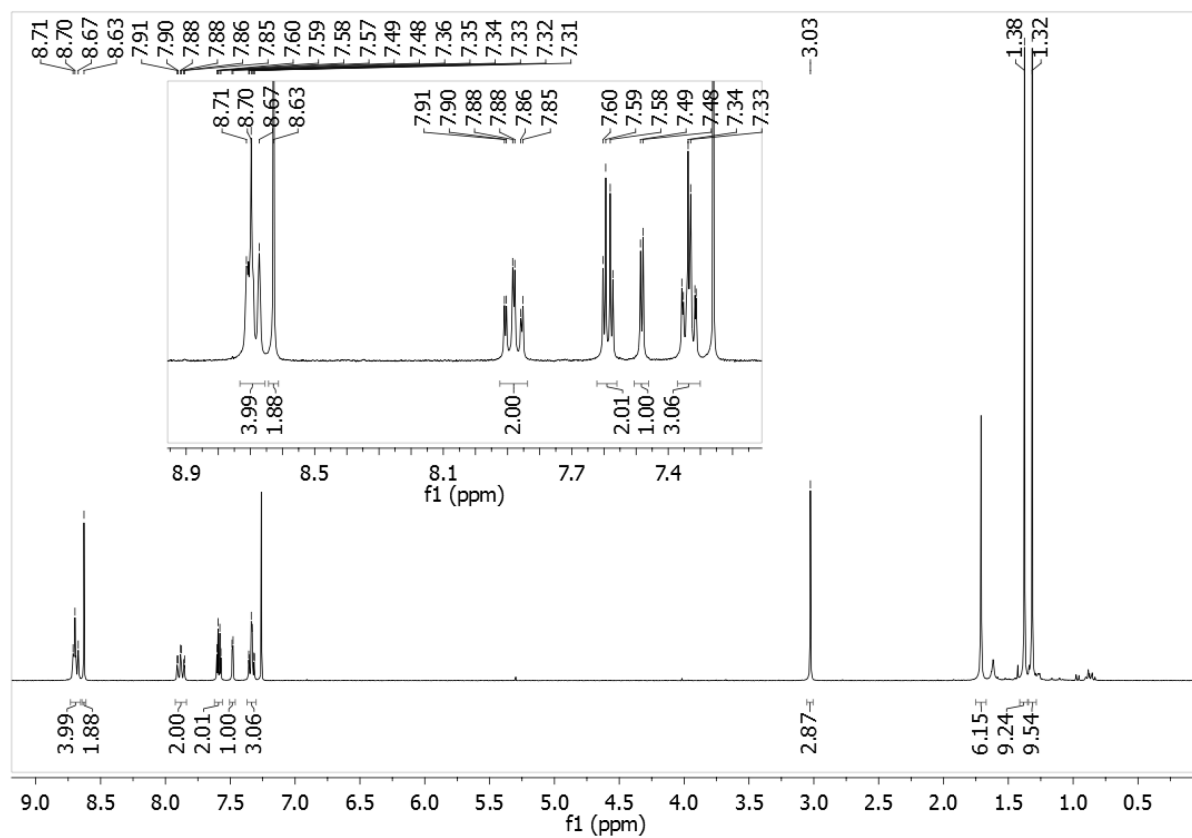
**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,70\text{--}8,73$  (m, 4H, tpy-**H**), 8,63 (s, 2H, C-(**CH**-C-(py))<sub>2</sub>-N), 7,88 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,6$  Hz, 2H, tpy-**H**), 7,61 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2,5$ , 2H, tpy-**H**), 7,59 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2,4$ , 2H, tpy-**H**), 7,49 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-**H**), 7,34 (m, 3H, Xan-**H**/tpy-**H**), 3,03 (s, 3H, OMe-**H**), 1,71 (s, 6H, Me-**H**), 1,38 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-**H**), 1,34 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-**H**) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3$

Ber. [ %]: C: 78,53 H: 6,76 N: 6,87

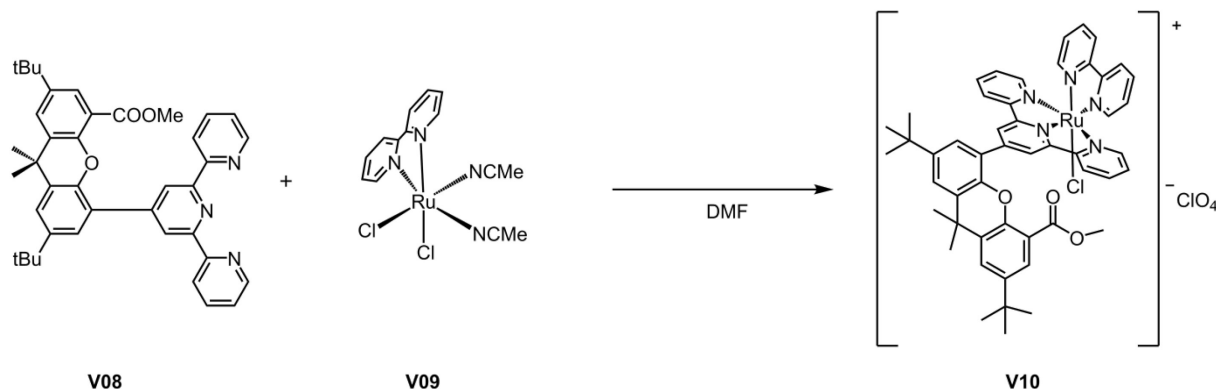
Gef. [ %]: C: 78,24 H: 6,67 N: 7,04.

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_3^+$  612,3221 [ $M\text{-H}$ ]<sup>+</sup>; gefunden: 612,3223.



**Abb.52:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V08

### 5.3.5 Synthese von Bipyridyl-chloro-(4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-xanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat V10



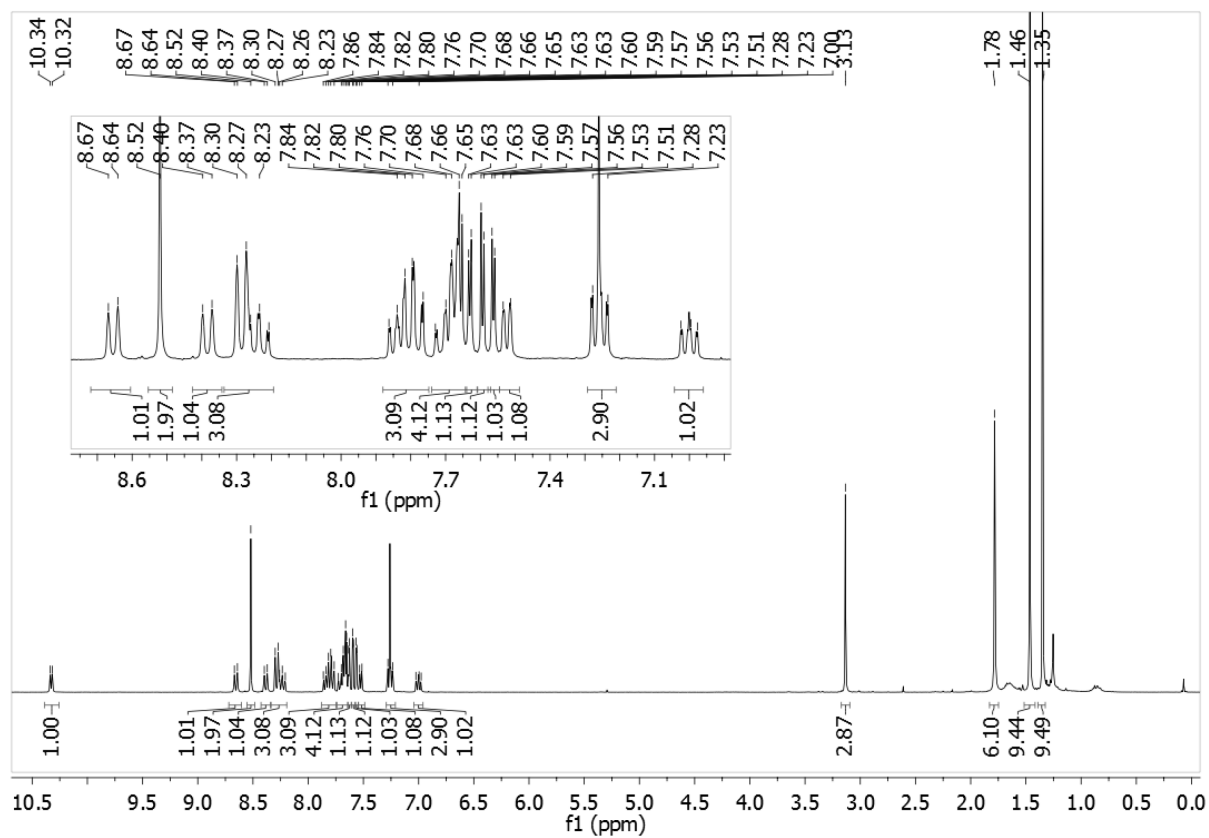
50,0 mg (80  $\mu\text{mol}$ ) **V08** wurden mit 33,0 mg (80  $\mu\text{mol}$ ) **V09** in einem 100 ml Rundkolben in 20 ml Dimethylformamid gelöst und anschließend 8 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (pH = 7), bei der im ersten Schritt mit reinem Ethylacetat der unkomplexierte Ester **V08** abgetrennt wurde und im zweiten Schritt mit EtOH:H<sub>2</sub>O (9:1) (Leitsalz: 0,05 vol.% einer gesättigten KNO<sub>3</sub>-Lösung) das Rohprodukt **V10** erhalten wurde. Anschließend wurde das Rohprodukt **V10** mit 20 ml MeOH versetzt und als Perchloratsalz mit NaClO<sub>4</sub>-Lösung ausgefällt und abfiltriert. Im Anschluss wurde das Produkt großzügig mit Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:**  $\eta = 90 \%$  72,3 mg (72  $\mu\text{mol}$ ).

#### Spektroskopische Daten

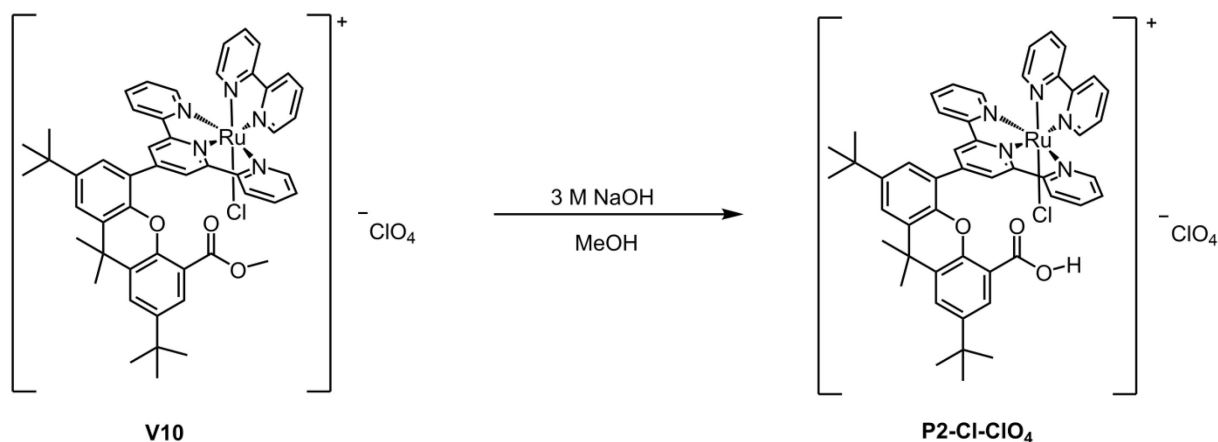
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10,33$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,6$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0,9$  Hz, 1H, bpy-H), 8,65 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,1$  Hz, 1H, bpy-H), 8,52 (s, 2H, tpy-H), 8,38 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz, 1H, bpy-H), 8,29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ , 2H, bpy-H), 8,24 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,6$  Hz, 1H, bpy-H), 7,76 – 7,86 (m, 3H, bpy-H, tpy-H), 7,63 – 7,73 (m, 4H, bpy-H, tpy-H, Xan-H), 7,63 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 7,60 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,56 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,52 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0,8$  Hz, 1H, tpy-H), 7,26 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,2$  Hz, 2H, tpy-H), 7,00 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,2$  Hz, 1H, tpy-H), 3,13 (s, 3H, OMe-H), 1,78 (s, 6H, Me-H), 1,46 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-H), 1,35 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-H) ppm.

MS (ESI) m/z (%) berechnet für C<sub>50</sub>H<sub>49</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup> 904,2567 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 904,2566.



**Abb.53:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bipyridyl-chloro-(4-Methoxycarbonyl-5-(2,2';6,2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-xanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat V10.

### 5.3.6 Synthese von Bipyridin-chloro-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat P2-Cl-ClO<sub>4</sub>



20 mg (19  $\mu\text{mol}$ ) **V10** wurden in 10 ml MeOH gelöst und anschließend mit 2 ml 3M NaOH versetzt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 ml H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 0,25 ml HCl angesäuert. Die Extraktion erfolgte mit Dichlormethan und die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 10 ml MeOH aufgenommen und für den Fall, dass beim Ansäuern ein Austausch des Gegenions stattfand, wurde das Rohprodukt erneut mit Na<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ausgefällt und abfiltriert. Die Extraktion erfolgte mit Dichlormethan, die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 90 \%$  16,9 mg (17  $\mu\text{mol}$ ).

#### Spektroskopische Daten

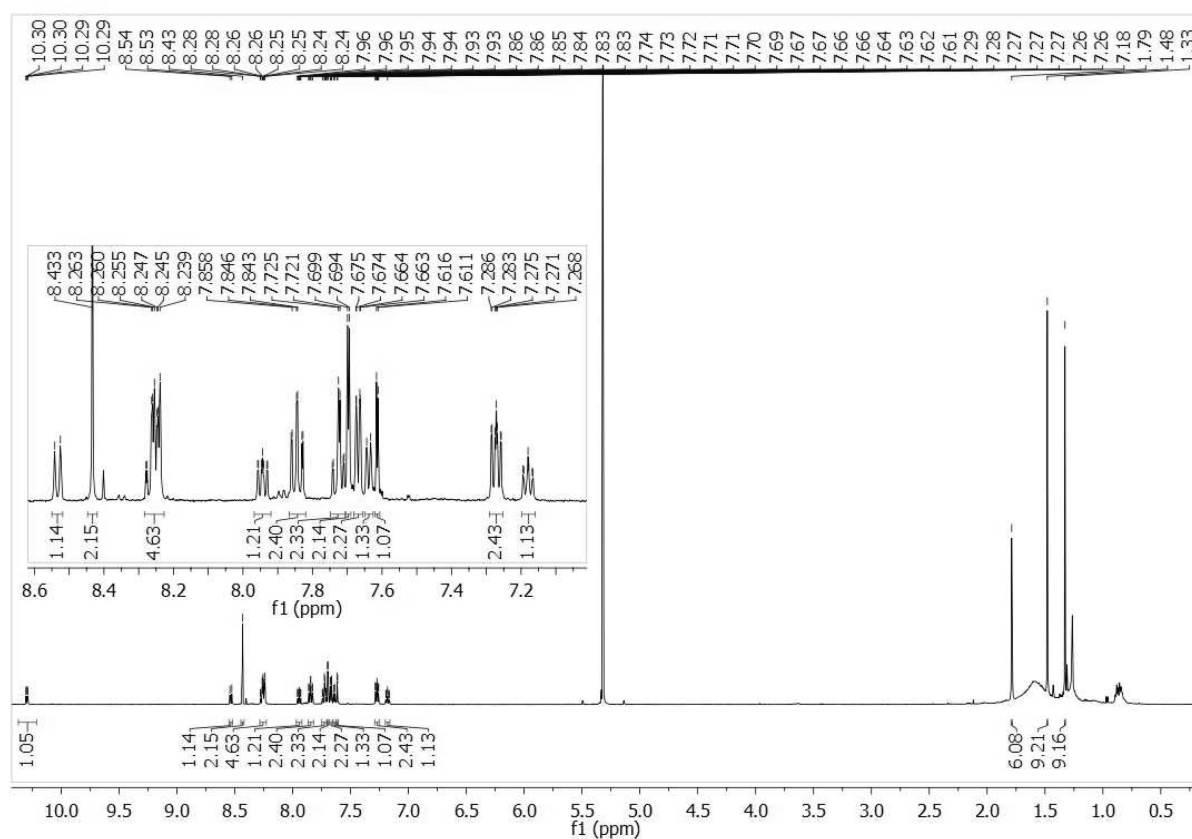
**<sup>1</sup>H-NMR:** NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10,30$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0,5$  Hz, 1H, bpy-H), 8,53 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,1$  Hz, 1H, bpy-H), 8,43 (s, 2H, tpy-H), 8,26 (td,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 2H, tpy-H), 8,25 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz, 2H, bpy-H), 7,94 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,2$  Hz, 1H, bpy-H), 7,84 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,5$  Hz, 2H, tpy-H), 7,72 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 7,4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, bpy-H), 7,72 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,70 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, bpy-H), 7,70 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,67 (m, 2H, bpy-H, Xan-H), 7,64 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 5,5$  Hz, 1H, tpy-H), 7,61 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 7,27 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,2$  Hz, 2H, tpy-H),



## Experimenteller Teil

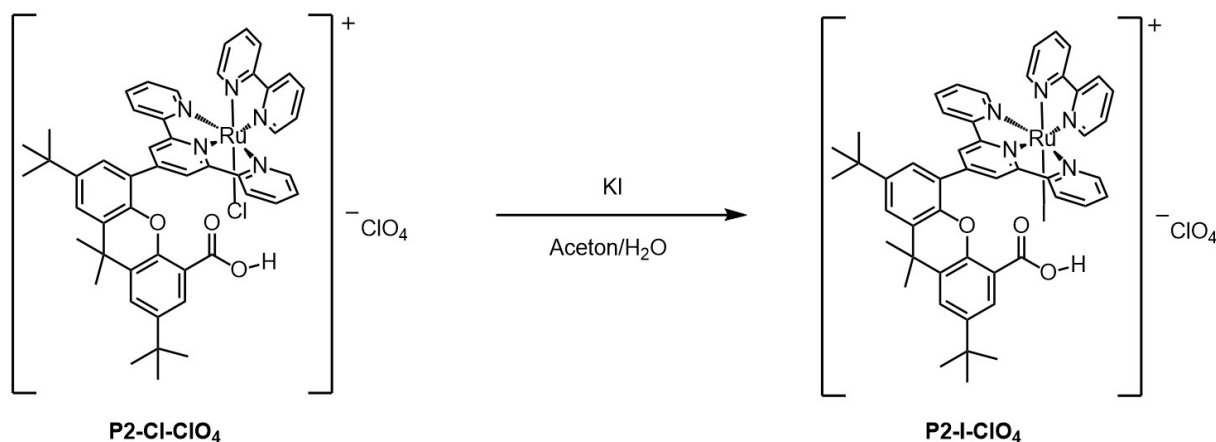
7,18 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,9$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,1$  Hz, 1H, tpy-H), 1,79 (s, 6H, Me-H),  
1,48 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,33 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ) ppm.

MS (ESI) m/z (%) berechnet für  $\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{Ru}^+$  890,4670  $[M]^+$ ; gefunden: 890,2405.



**Abb.54:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bipyridin-chloro-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II) hexafluorophosphat  $\text{P2-Cl-ClO}_4$

### 5.3.7 Synthese von Bipyridin-iodo-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat P2-I-ClO<sub>4</sub>



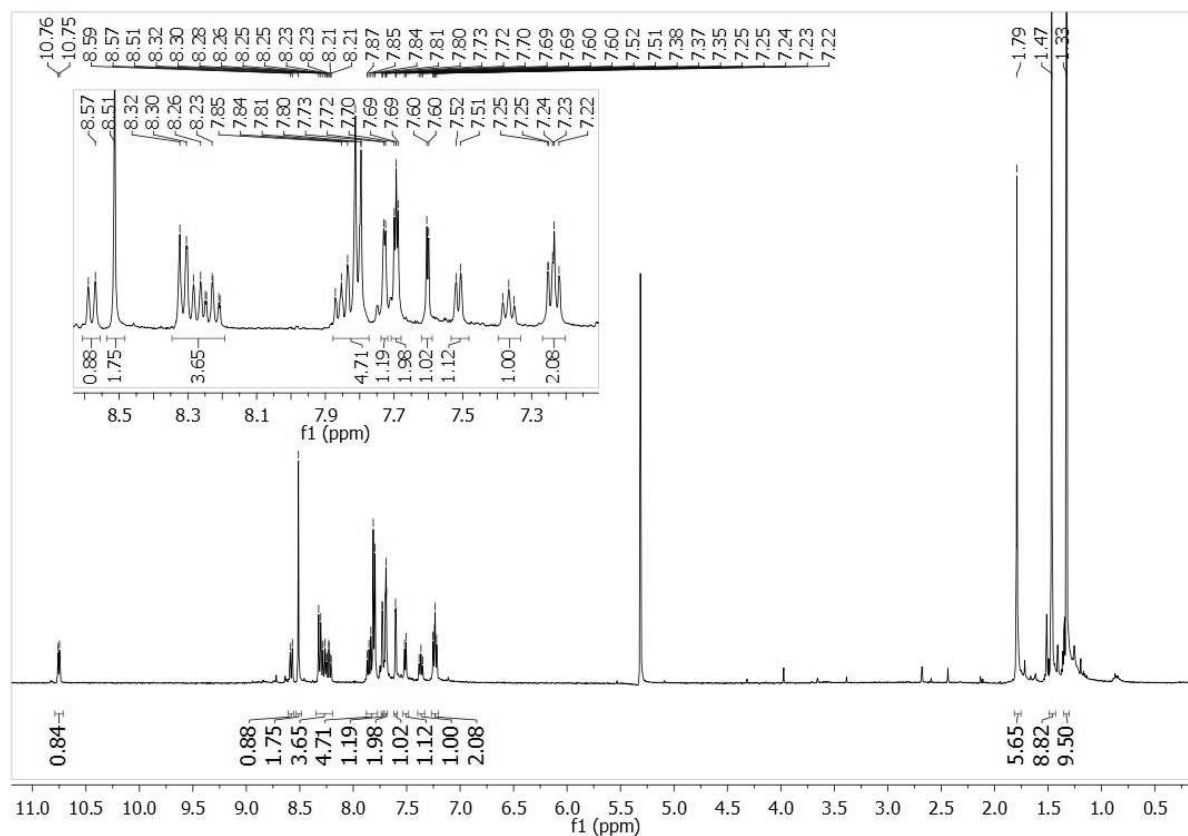
In einem 50 ml Rundkolben wurden 130 mg (133  $\mu\text{mol}$ ) **P2-Cl-ClO<sub>4</sub>** in 70 ml 3:4 Gemisch Aceton/Wasser gelöst und anschließend mit 664 mg (4,0 mmol; 30 eq.) Kaliumiodid versetzt. Über Nacht wurde die Reaktionslösung auf 80 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert und dreimal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Um das gewünschte Produkt zu fällen, wurde der Rückstand in 3 ml Methanol aufgenommen und mit 15 ml einer Natriumperchlorat-Lösung versetzt, wobei das Produkt als roter Feststoff ausfiel. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und ausreichend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

**Ausbeute:**  $\eta = 98 \%$  140,9 mg (130  $\mu\text{mol}$ ).

#### Spektroskopische Daten

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10,76$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,1$ , 1H, bpy-**H**), 8,58 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,2$  Hz, 1H, bpy-**H**), 8,51 (s, 2H, tpy-**H**), 8,31 (m, 2H, bpy-**H**), 8,27 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,2$  Hz, 1H, bpy-**H**), 8,26 (td,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 2H, tpy-**H**), 7,84 – 7,80 (m, 4H, bpy-**H**, tpy-**H**, Xan-**H**), 7,72 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-**H**), 7,69 (m, 2H, bpy-**H**), 7,60 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-**H**), 7,52 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$  Hz, 1H, tpy-**H**), 7,37 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,3$  Hz, 1H, tpy-**H**), 7,24 (m, 2H, tpy-**H**), 1,79 (s, 6H, Me-**H**), 1,47 (s, 9H, *t*Bu-**H**), 1,33 (s, 9H, *t*Bu-**H**) ppm.

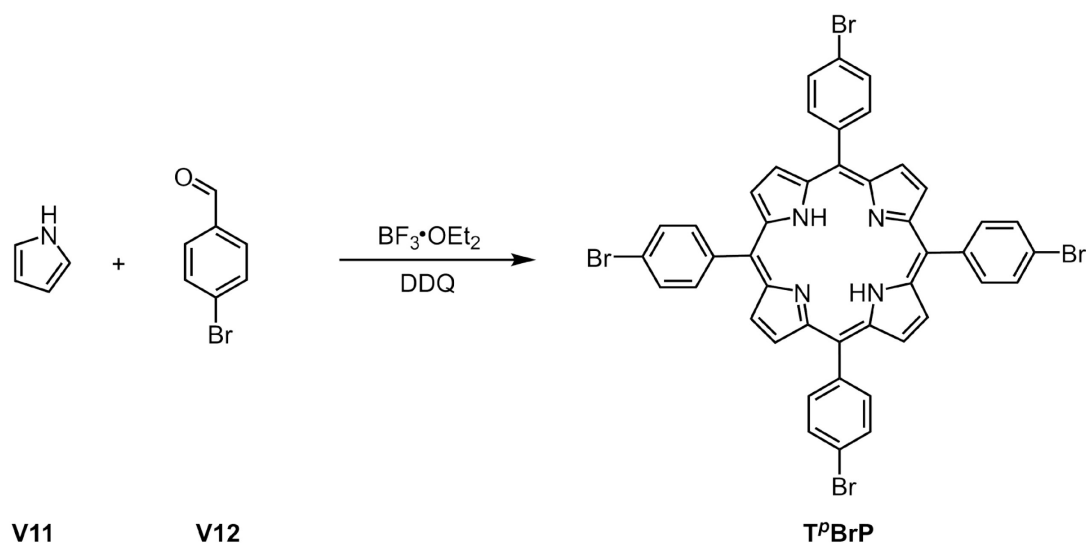
MS (ESI) m/z (%) berechnet für  $C_{49}H_{47}IN_5O_3Ru^+$  982,1767 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 982,1761.



**Abbildung 115:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Bipyridin-iodo-(4-Hydroxycarbonyl-5-(2,2';6',2''-terpyridin-4'-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat P2-I-ClO<sub>4</sub>.

## 5.4 Synthese von Sauerstoffreduktionskatalysatoren

### 5.4.1 Synthese von 5,10,15,20-Tetra-*para*-bromphenylporphyrin $T^pBrP$



In einem 1000 ml Rundkolben wurden 500 ml  $\text{CHCl}_3$  für 15 min mit Argon entgast. Anschließend wurde der Reaktionskolben mit Alufolie abgedeckt und im Argongegenstrom 0,37 ml (5,4 mmol) **V11** mittels Spritze hinzugefügt. Nach der Zugabe von 1,00 g (5,4 mmol) des *para*-Brombenzaldehyds **V12** wurde erneut für weitere 15 min mit Argon entgast. Zum Initiieren der Reaktion wurden 0,30 ml (2,40 mmol, 0,45 Äq.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zügig zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von maximal 45 min unter Argon und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur erfolgte der Abbruch der Reaktion mit 3,68 g DDQ (16,2 mmol, 3 Äq.). Nach dem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Laufmittelgemisch von 1:1 Hexan:DCM.

**Ausbeute:**                       $\eta = 35 \%$                       175 mg (1,89 mmol).

#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,84$  (s, 8H, Por-H), 8,06 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ , 8H,  $^p\text{Br-H}$ ), 7,90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ , 8H,  $^p\text{Br-H}$ ), -2,87 (s, 2H, NH) ppm.

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{Br}_4\text{N}_4$  926,8969  $[M-H]^+$ ; gefunden: 926,8964.

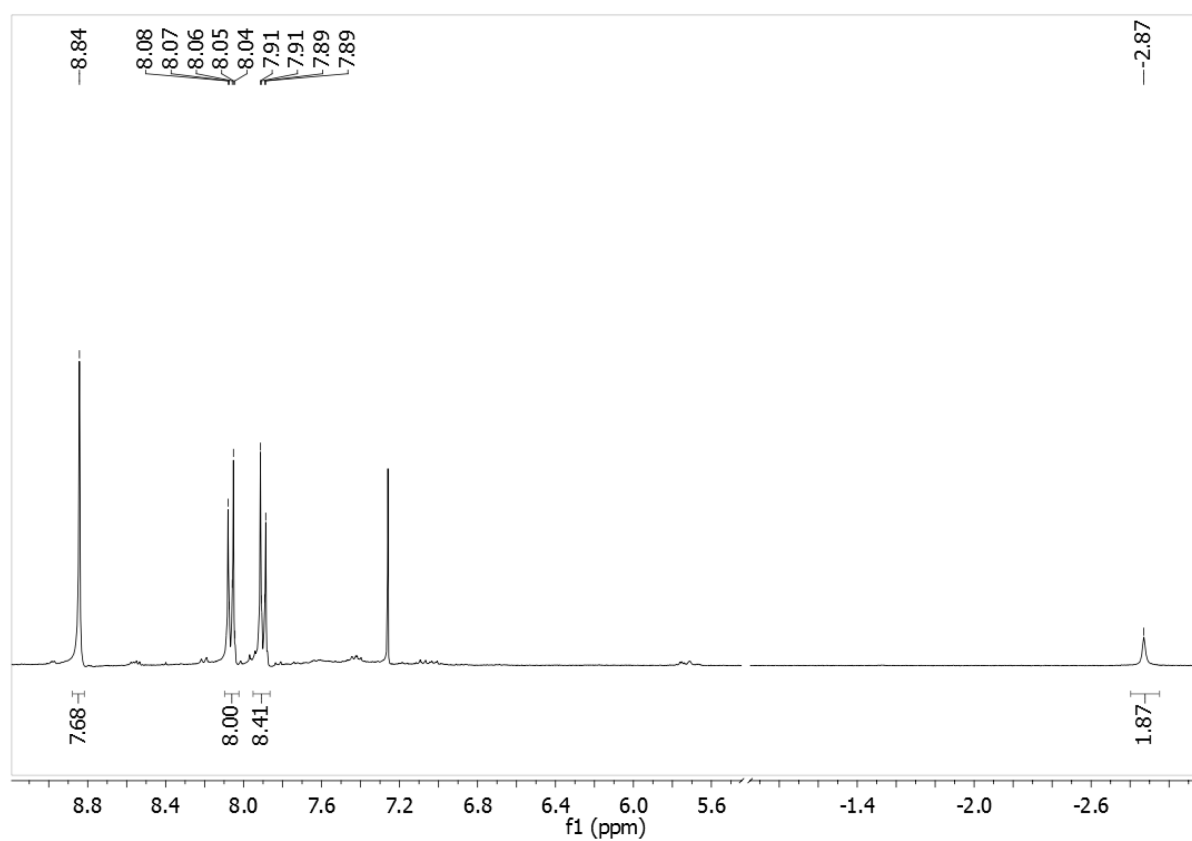
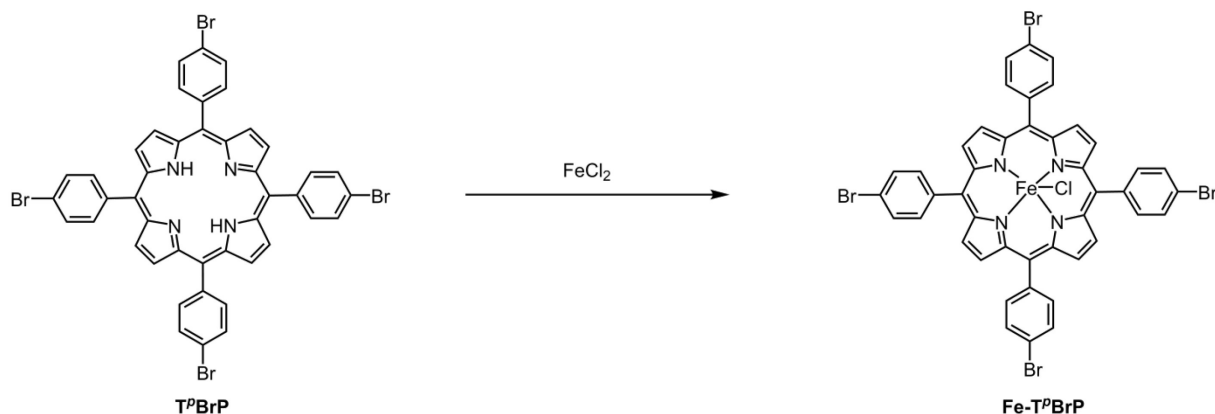


Abbildung 116:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetra-para-bromphenylporphyrin  $T^p\text{BrP}$ .

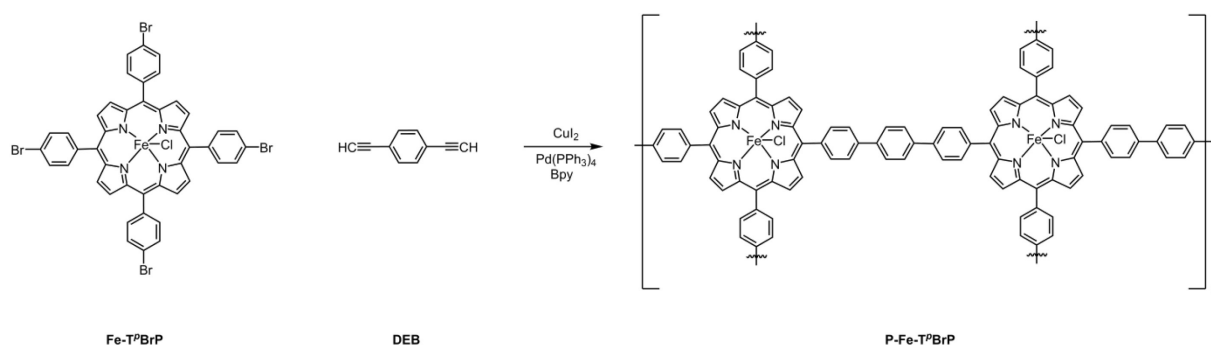
#### 5.4.2 Synthese von 5,10,15,20-Tetra-*para*-bromphenylporphyrinato-eisen(III)-chlorid **Fe-T<sup>p</sup>BrP**



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 700 mg (0,75 mmol) **T<sup>p</sup>BrP** in 150 ml entgastem DMF gelöst und mit 954 mg (7,50 mmol) FeCl<sub>2</sub> versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden auf 120 °C erwärmt und färbte sich dabei dunkelbraun. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml 1M HCl zügig zugegeben, wobei der Komplex **Fe-T<sup>p</sup>BrP** ausfiel und abfiltriert wurde. Anschließend wurde das Rohprodukt großzügig mit Pentan gewaschen und das Rohprodukt mit einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 DCM:Hexan über eine Säule aufgereinigt, wobei das Produkt durch die Zugabe von 5 % Methanol eluierte.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$       726 mg (0,71 mmol).

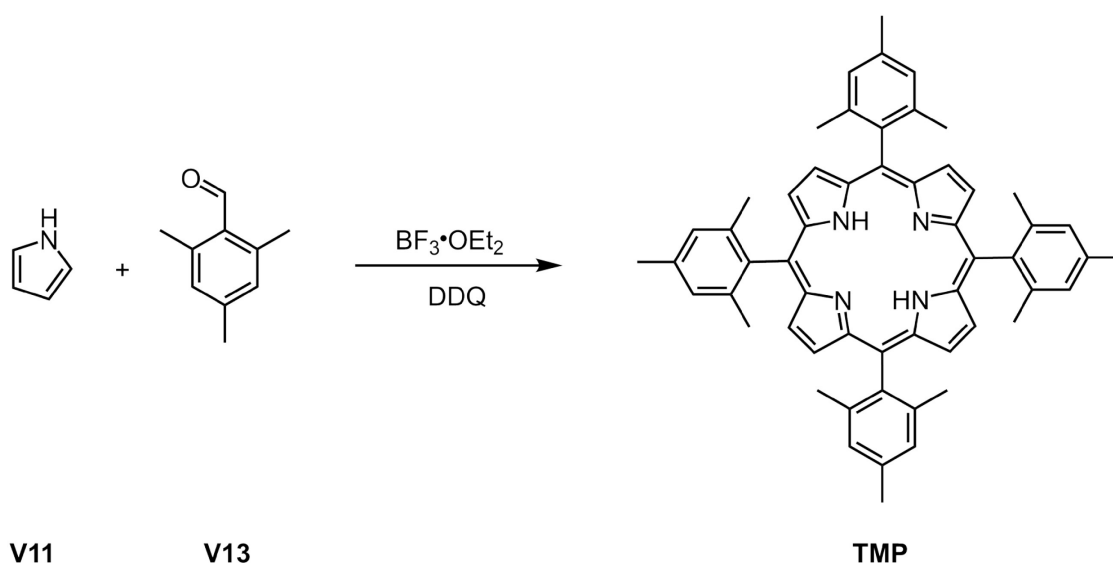
MS (ESI) m/z (%) berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>FeN<sub>4</sub> 979,8084 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 979,8080.

5.4.3 Synthese von P-Fe-T<sup>p</sup>BrP

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 14 mg (0,122 mmol, 2 Äq.) 1,4-Diethynylbenzol **DEB**, 13 mg (0,01 mmol, 0,2 Äq.)  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ , 7 mg (0,02 mmol, 0,4 Äq.)  $\text{CuI}_2$  und 6 mg (0,06 mmol, 1 Äq.) **Fe-T<sup>p</sup>BrP** in 5 ml DMF gelöst. Zusätzlich wurden zu der Reaktionslösung 2 ml Triethylamin gegeben, bevor diese für 20 Stunden bei 100 °C unter Argon gelagert wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Methanol gequentscht und der gebildete Feststoff abfiltriert. Der gebildete Feststoff wurde mittels Soxhlet-Extraktion in Methanol aufgereinigt und anschließend das Polymer **P-Fe-T<sup>p</sup>BrP** über Nacht am Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

**Ausbeute:**  $\eta = 70 \%$  4,2 mg .

#### 5.4.4 Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrin TMP



500 ml entgastes  $\text{CHCl}_3$  wurden in einem 1000 ml Rundkolben vorgelegt und mittels Spritze 1,47 ml (10,00 mmol) Mesitylaldehyd **V13** und 0,69 ml Pyrrol (10,00 mmol) **V11** dem Lösemittel zugeführt. Der Reaktionskolben wurde mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt und die Reaktionslösung für 15 min mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 0,38 ml (3,00 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  wurde die Reaktion gestartet und für 60 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch die Zugabe von 1,70 g (7,50 mmol) DDQ und es wurde für weitere 10 min gerührt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 DCM:Hexan.

**Ausbeute:**  $\eta = 30 \%$                       235 mg (3,00 mmol).

Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,64$  (s, 8H, Por-H), 7,29 (s, 8H, Mes-H), 2,65 (s, 12H, Mes-H), 1,88 (s, 24H, Mes-H), -2,47 (s, 2H, NH) ppm.



## Experimenteller Teil

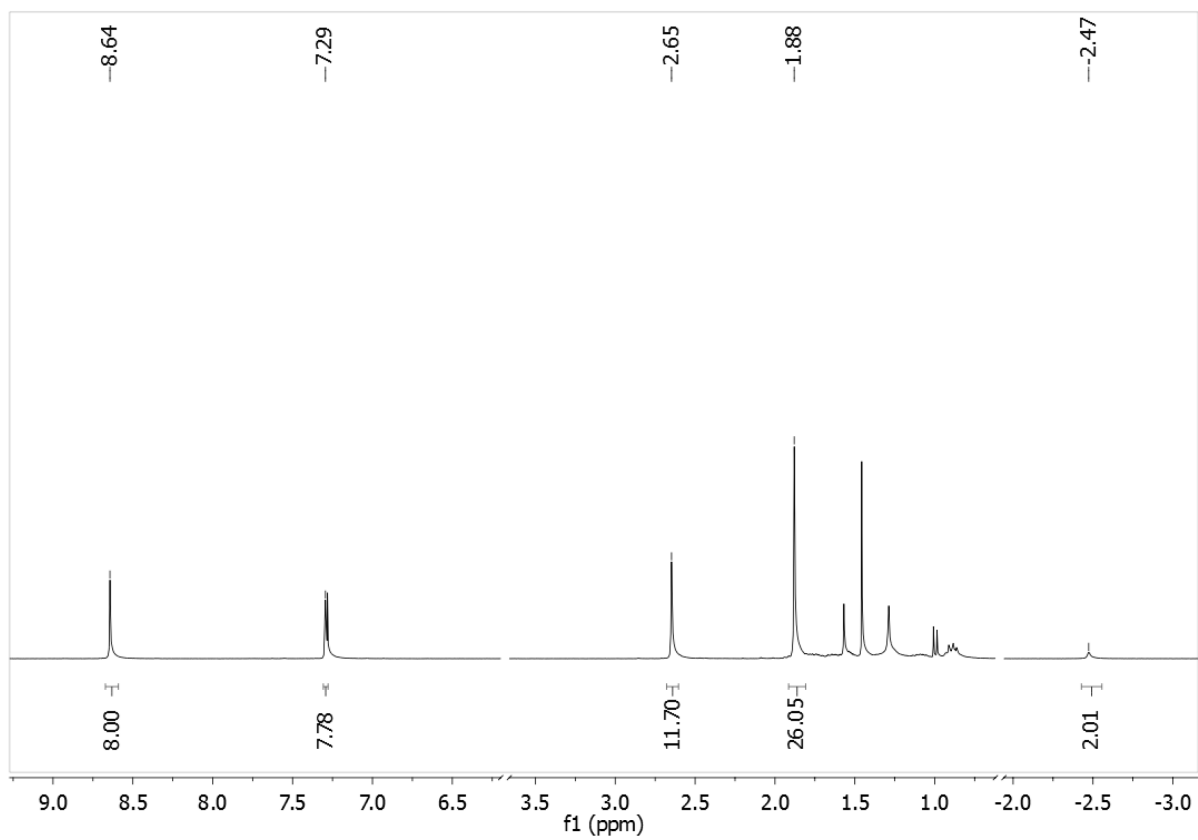
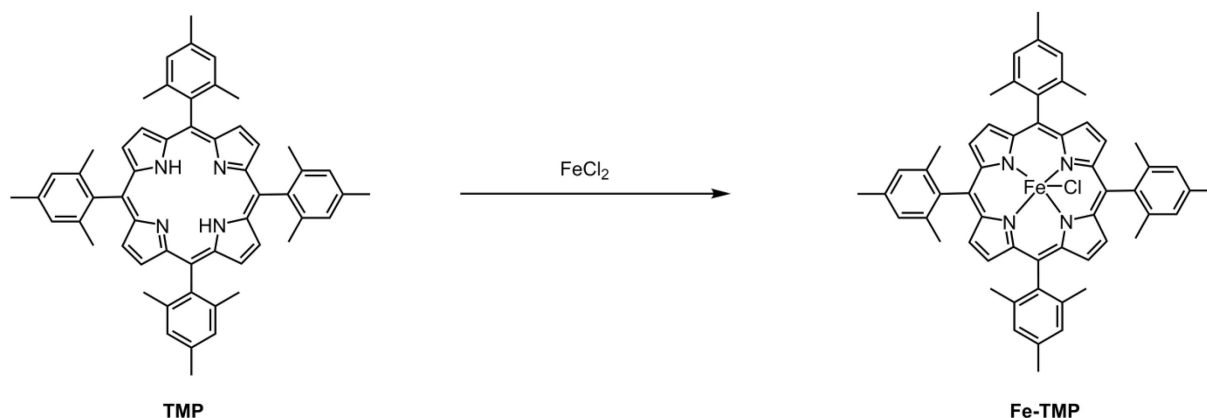


Abbildung 117:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrin TMP.

#### 5.4.5 Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrinato-eisen(III)-chlorid **Fe-TMP**

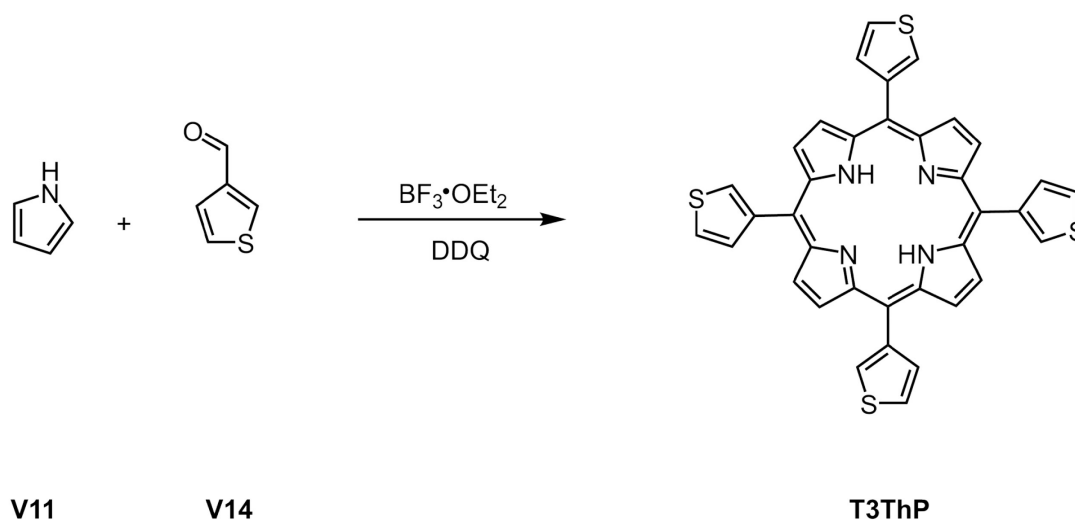


500 mg (0,64 mmol) **TMP** wurden in einem 250 ml Schlenkkolben vorgelegt und in 150 ml entgastem DMF gelöst. Nach der Zugabe von 800 mg (6,47 mmol, 10 Äq.)  $\text{FeCl}_2$  wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 50 ml 1M wässrige HCl zugegeben, wobei das Rohprodukt **Fe-TMP** ausfiel. Anschließend wurde der Niederschlag filtriert und ausreichend mit Pentan gewaschen. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 DCM:Hexan, um sämtliche Edukte abzutrennen. Durch die Zugabe von 5 % Methanol konnte das Produkt als braune Bande eluiert werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$  530 mg (0,61 mmol).

MS (ESI) m/z (%) berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{FeN}_4$  936,3541  $[M]^+$ ; gefunden: 936,3543.

## 5.4.6 Synthese von Tetra-3-thiophen-porphyrin T3ThP



500 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden in einem 1000 ml Rundkolben mit Argon entgast und mit 0,72 ml (10,40 mmol) Pyrrol, sowie 0,95 ml (10,40 mmol) Thiophen-3-carbaldehyd **V14** versetzt. Nachdem die Reaktionslösung weitere 15 min entgast und mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt wurde, erfolgte die Zugabe von 0,42 ml (3,43 mmol, 0,3 Äq)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  um die Reaktion zu starten. Im Anschluss an die 90 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mit 1,77 g (7,80 mmol, 3 Äq.) DDQ gequentscht. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein violetter Feststoff ausfiel. Die anschließende Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie und einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform:Hexan 3:1.

**Ausbeute:**  $\eta = 30 \%$  200 mg (3,12 mmol).

## Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta = 8,96$  (s, 8H, Por-**H**), 8,16 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 3,0$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz, 4H, Thio-**H**), 8,00 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 4,8$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz, 4H, Thio-**H**), 7,88 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 4,8$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 3,0$  Hz, 4H, Thio-**H**), -2,64 (s, 2H, NH) ppm.

## Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4$

Ber. [%]: C: 67,58 H: 3,62 N: 8,76 S: 20,04

Gef. [%]: C: 66,82 H: 3,25 N: 8,70 S: 19,51.

MS (ESI) m/z (%) berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 639,0806; gefunden: 639,0796.

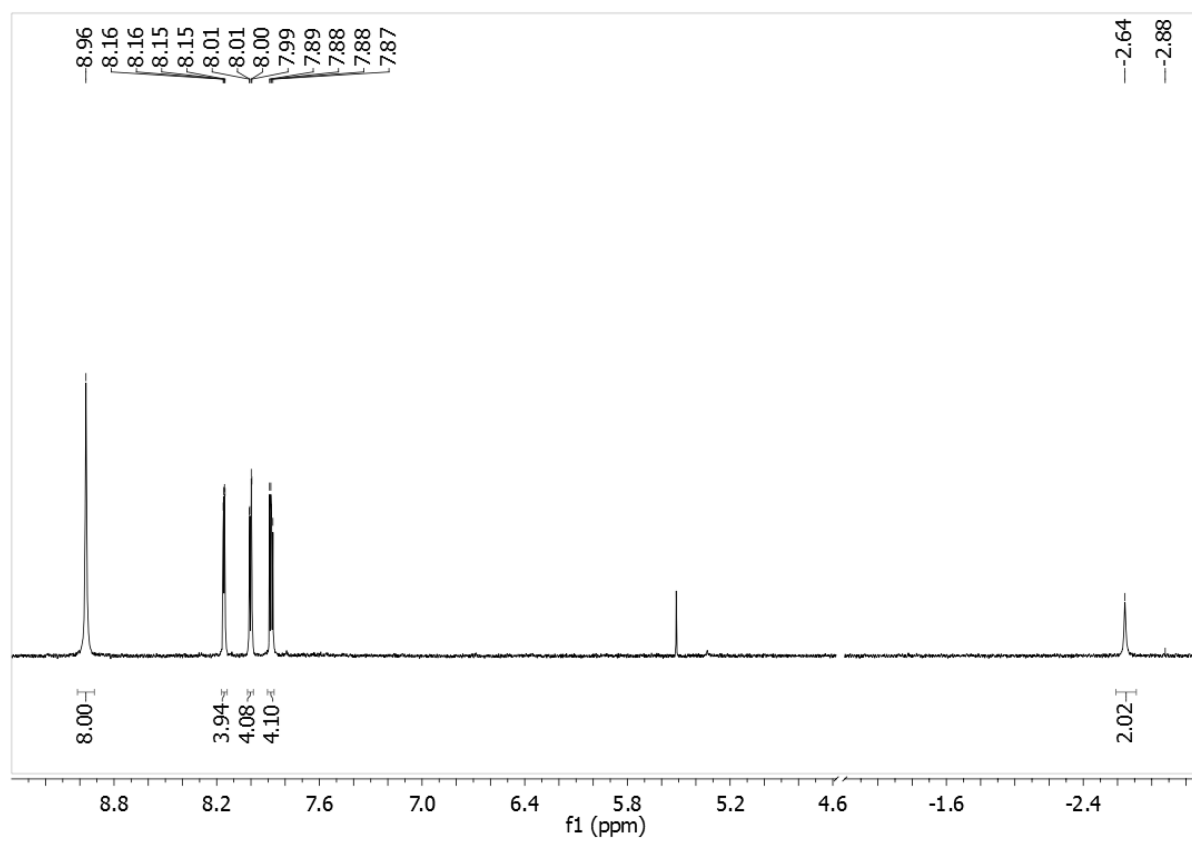
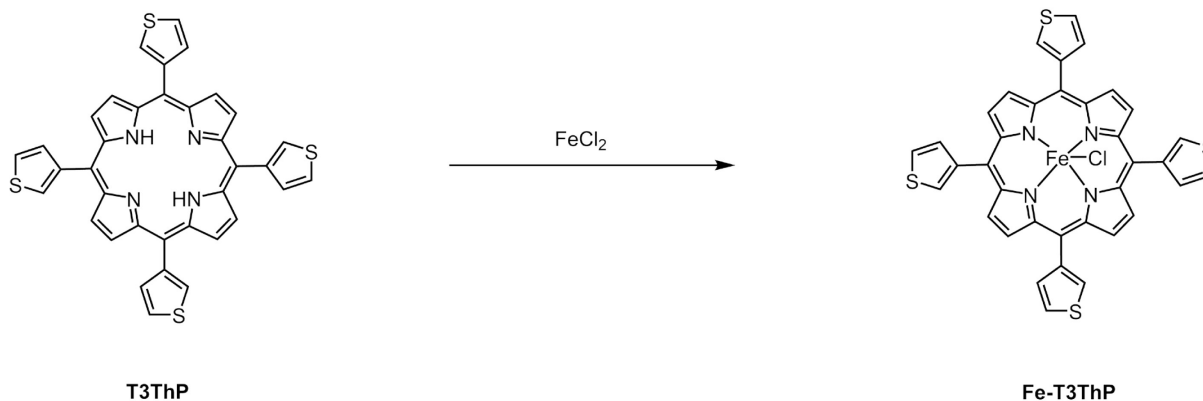


Abbildung 118: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Tetra-3-thiophenporphyrin T3ThP.

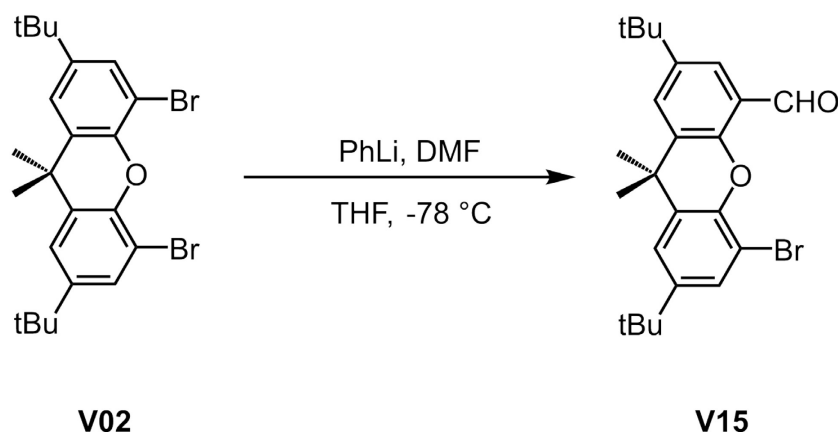
5.4.7 Synthese von 5,10,15,20-Tetra-mesitylporphyrinato-eisen(III)-chlorid **Fe-T3ThP**

Die Komplexierung von 100 mg (0,16 mmol) **T3ThP** erfolgte mit 200 mg (1,60 mmol, 10 Äq.)  $\text{FeCl}_2$  in 150 ml entgasten DMF. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei 120 °C gerührt, wobei sich die Farbe von hellbraun zu dunkelbraun verfärbte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml 1M wässrige HCl zur Reaktionslösung gegeben, wobei das Rohprodukt ausfiel. Im Anschluss wurde das Rohprodukt abfiltriert und mittels Säulenchromatographie in einem Lösemittelgemisch von 1:1 DCM:Hexan aufgereinigt. Durch die Zugabe von 5 % Methanol konnte das Produkt **Fe-T3ThP** von der Säule eluiert und isoliert werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$  110 mg (0,15 mmol).

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{FeN}_4\text{S}_4$  691,9920; gefunden: 691,9925.

#### 5.4.8 Synthese von 4-Bromo-5-formyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V15



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1,00 g (2,08 mmol) **V02** in 80 ml THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 1,4 ml (2,52 mmol, 1,2 Äq.) 1,8 M Phenyllithium über einen Zeitraum von 10 min versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Argonatmosphäre 60 min gerührt. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde im Anschluss 1 ml DMF zur Reaktionslösung gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung weitere 30 min gerührt. THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ausfallende weiße Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Pentan getrocknet. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (1:1 Dichlormethan:Hexan). Das Produkt **V15** wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 75\%$  670 mg (1,56 mmol).

Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,85$  (s, 1H, CHO), 7,81 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,67 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,49 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 7,37 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 1,66 (s, 6H, Me-H), 1,35 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,33 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ) ppm.

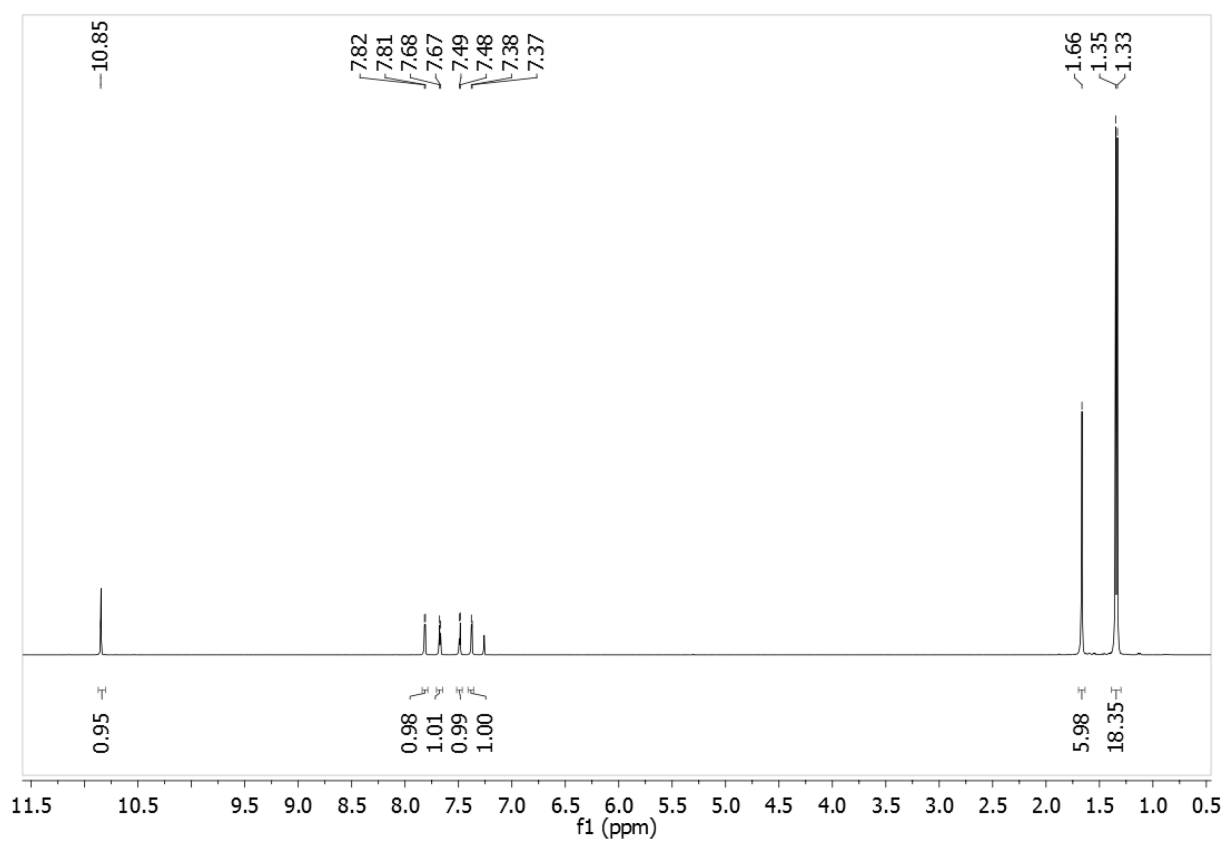
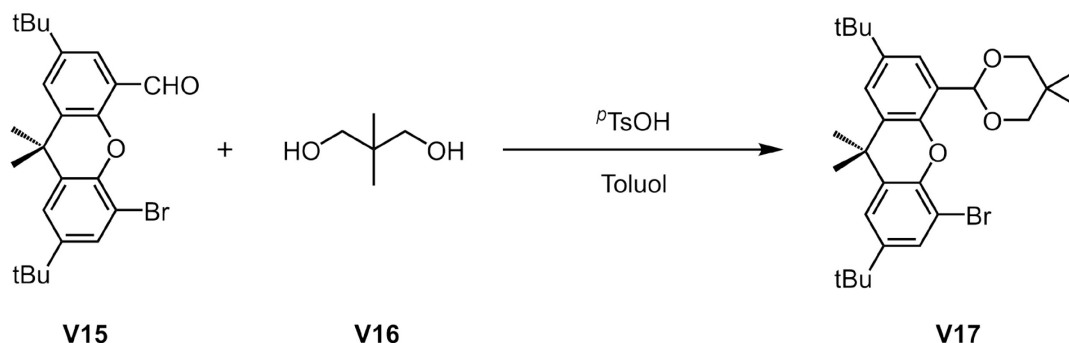


Abbildung 119:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Bromo-5-formyl-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V15.

#### 5.4.9 Synthese von 4-Bromo-5-(5,5'-dimethyl-1,3-dioxan)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V17



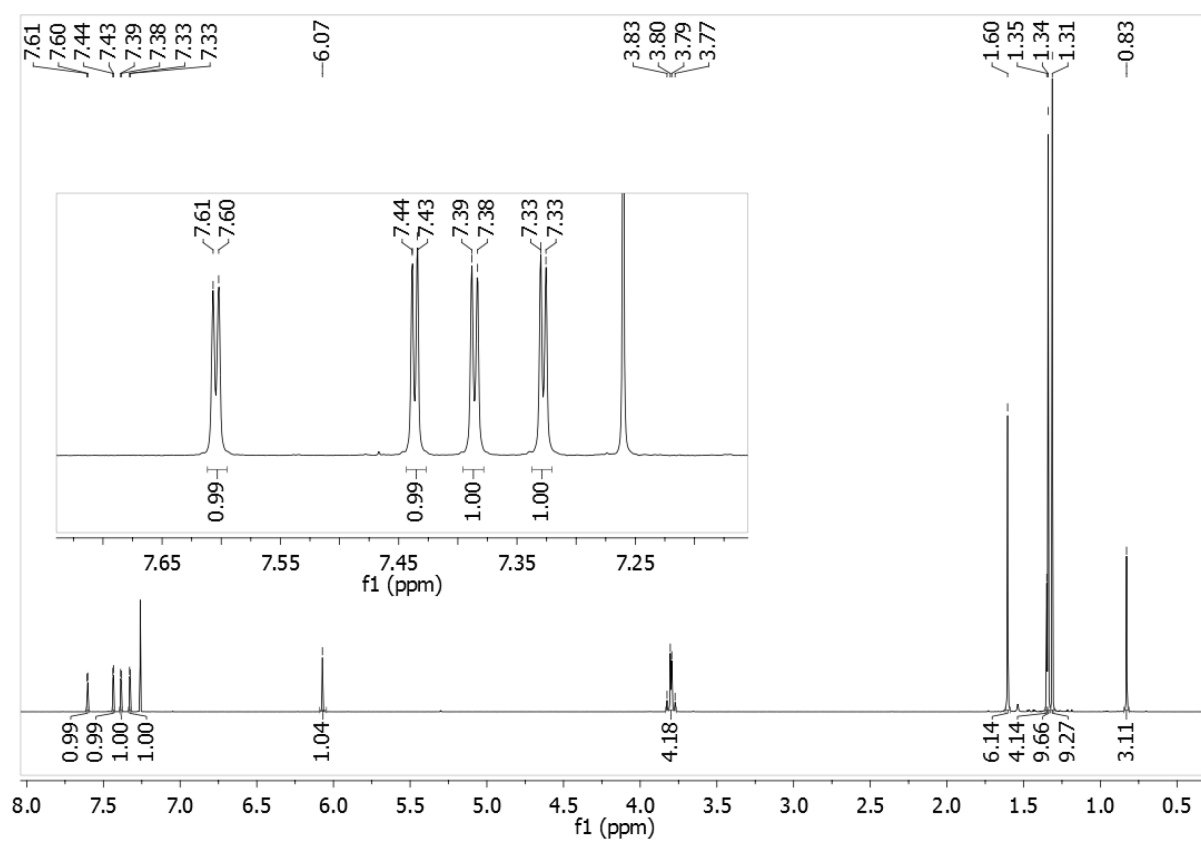
In einem 250 ml Rundkolben wurden 1,07 g (2,50 mmol) des Aldehyds **V15**, 5 mg (0,03 mmol, 0,01 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure und 0,26 g (2,50 mmol) Neopentylglycol **V16** in Toluol unter Argon gelöst und über einen Wasserabscheider für 5 h refluxiert. Nach dem sich visuell kein Wasser mehr gebildet hat, wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur herabgekühlt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach der Trocknung mit Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel unter verminderten Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit einem Lösemittelgemisch von (1:1 DCM/Hexan). Das Produkt **V17** wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 70 \%$       900 mg (1,75 mmol).

#### Spektroskopische Daten

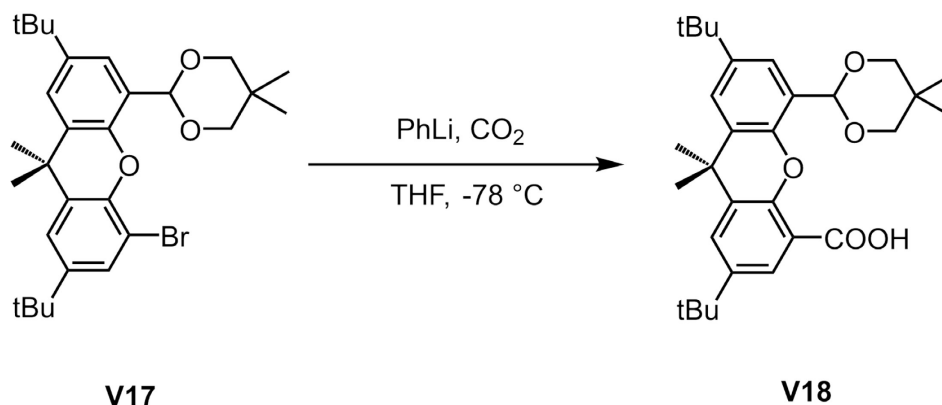
**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,60$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,44 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 7,39 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,33 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2$  Hz, 1H, Xan-H), 6,07 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{OR})_2$ ), 3,84-3,75 (m, 4H, O- $\text{CH}_2$ -), 1,60 (s, 6H, Me-H), 1,35 (s, 3H,  $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,34 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,31 (s, 9 H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 0,83 (s, 3H,  $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.





**Abbildung 120:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-(5,5'-Dimethyl-1,3-dioxan)-5-bromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V17.

#### 5.4.10 Synthese von 4-(5,5'-Dimethyl-1,3-dioxan)-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V18



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1,00 g (1,94 mmol) **P17** in 80 ml THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit 1,3 ml (2,33 mmol, 1,2 Äq.) 1,8 M Phenyllithium über einen Zeitraum von 10 min versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Argonatmosphäre 60 min gerührt. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde im Anschluss über 60 min  $\text{CO}_2$ -Gas in die Lösung geleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 30 ml 2M HCl versetzt und 5 min gerührt. Das THF wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ausfallende weiße Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (1:1 DCM/Hexan). Das Produkt **P18** wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $\eta = 75\%$       0,70 g (1,46 mmol).

#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11,11$  (b, 1H, -COOH), 8,08 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4\text{ Hz}$ , 1H, Xan-H), 7,65 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2\text{ Hz}$ , 1H, Xan-H), 7,65 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4\text{ Hz}$ , 1H, Xan-H), 7,45 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,2\text{ Hz}$ , 1H, Xan-H), 5,79 (s, 1H, CH(OR)<sub>2</sub>), 3,82 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>-), 1,66 (s, 6H, Me-H), 1,35 (s, 9H, *t*Bu-H), 1,35 (s, 9H, *t*Bu-H), 1,29 (s, 3H, (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,84 (s, 3H, (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

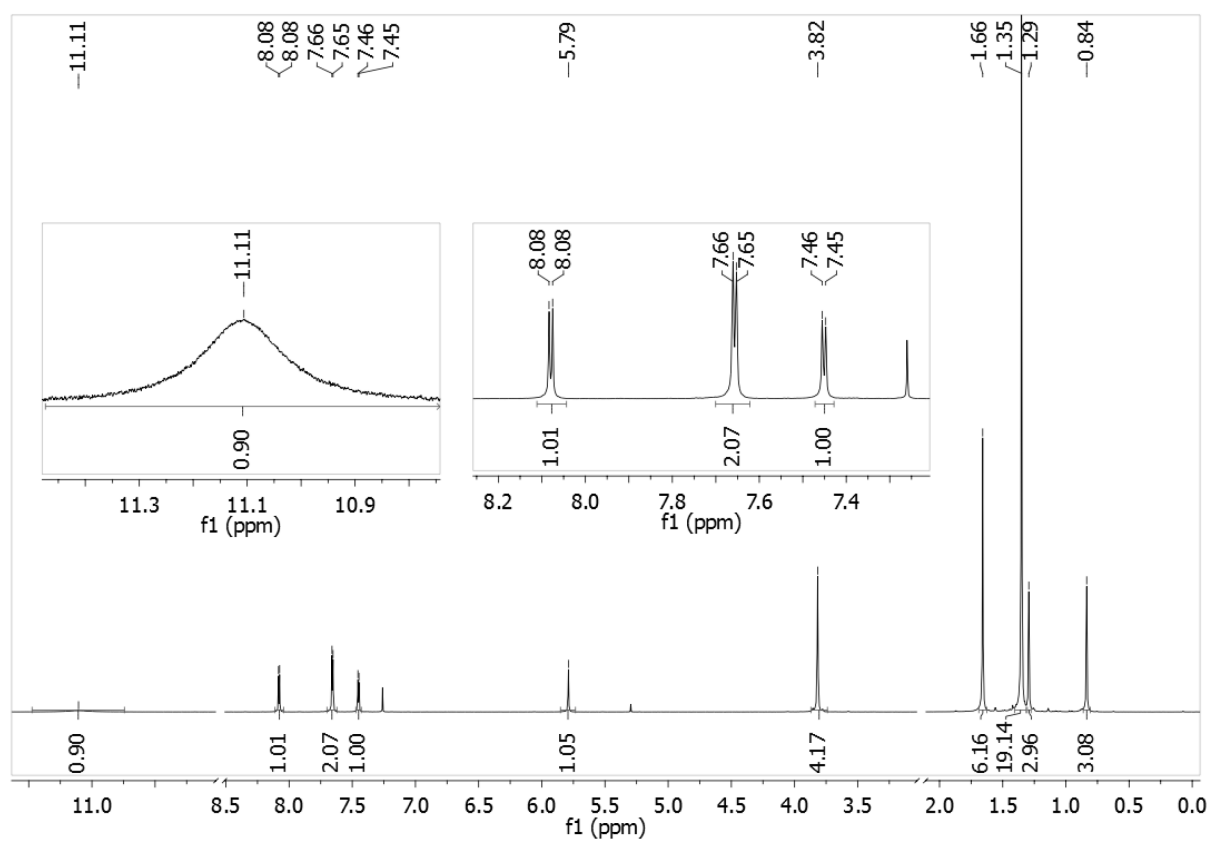
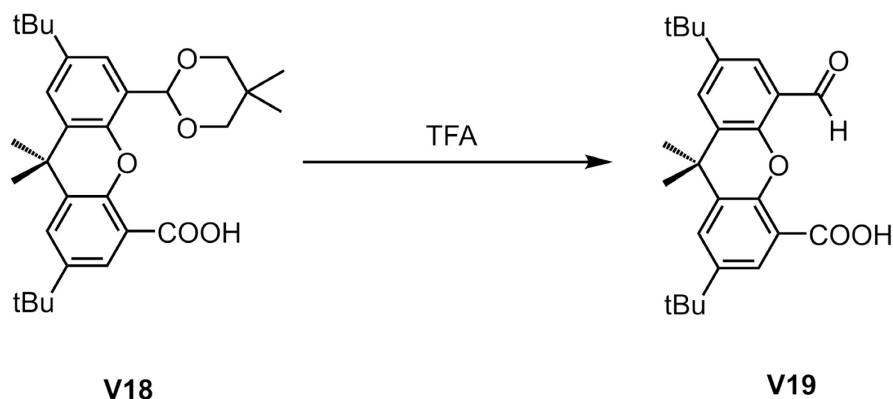


Abbildung 121:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-(5,5'-Dimethyl-1,3-dioxan)-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V18.

#### 5.4.11 Synthese von 4-Formyl-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V19



Für die Entschützung des Aldehyds wurden 1,50 g (3,12 mmol) Acetal **V18** in einem Gemisch aus 3 ml Wasser und 10 ml Trifluoressigsäure gelöst. Bei der Zugabe des Gemischs löst sich das Acetal und verfärbt sich leicht gelblich. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und es blieb ein oranges Öl zurück. Durch die Zugabe von Wasser fiel das Rohprodukt aus und nach der Trocknung konnte es säulenchromatographisch mit reinem DCM aufgereinigt werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 89 \%$  1,10 g (2,78 mmol).

#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,12$  (s, 1H, CHO), 8,23 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$ , 1H, Xan-H), 7,75 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,71 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,67 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 1,69 (s, 6H, Me-H), 1,40 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,36 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ) ppm.

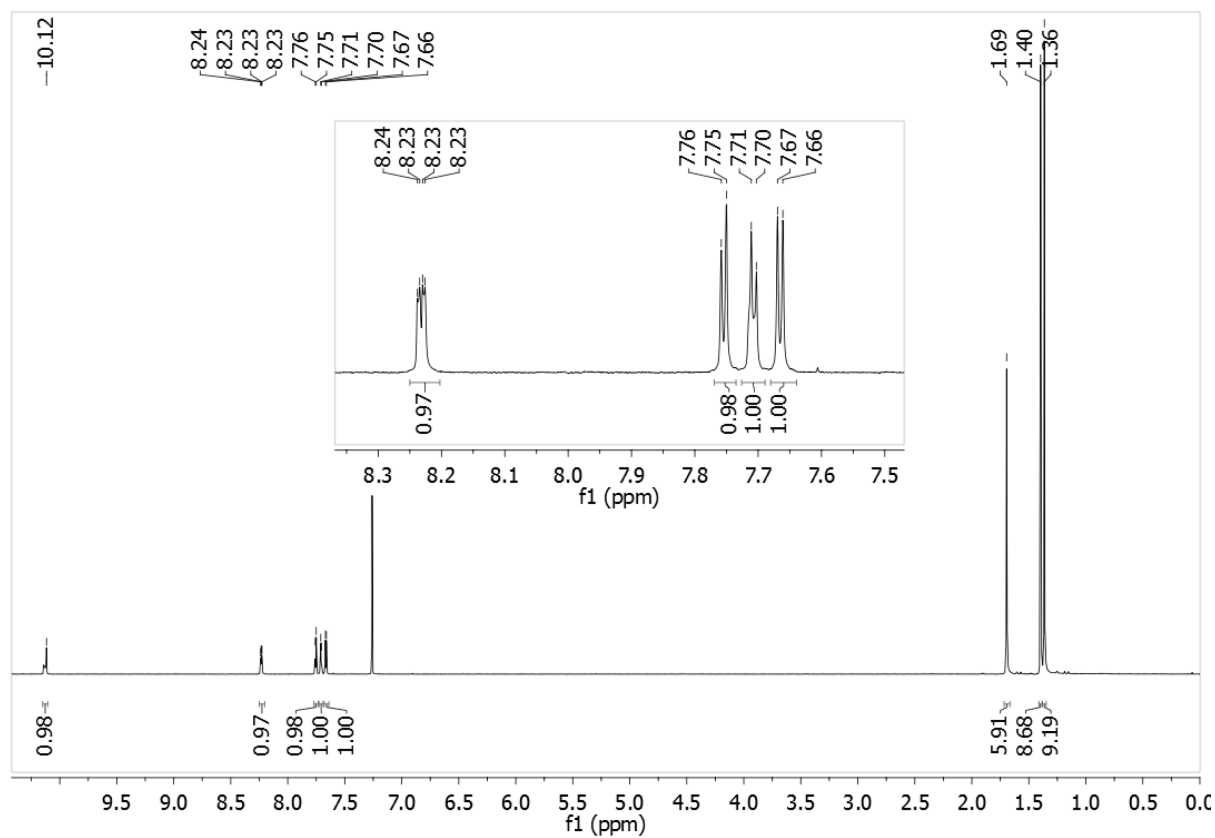
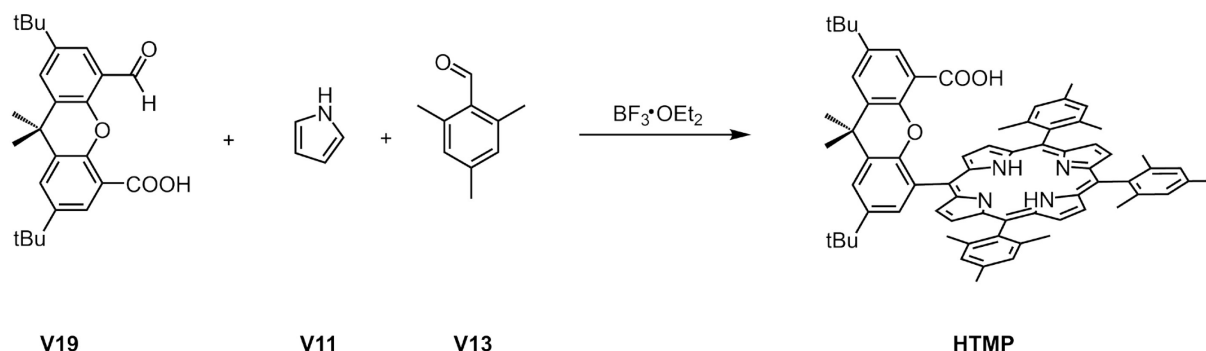


Abbildung 122:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Formyl-5-hydroxycarbonyl-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V19.

#### 5.4.12 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthylyl))-10,15,20-trimesitylporpherin HTMP

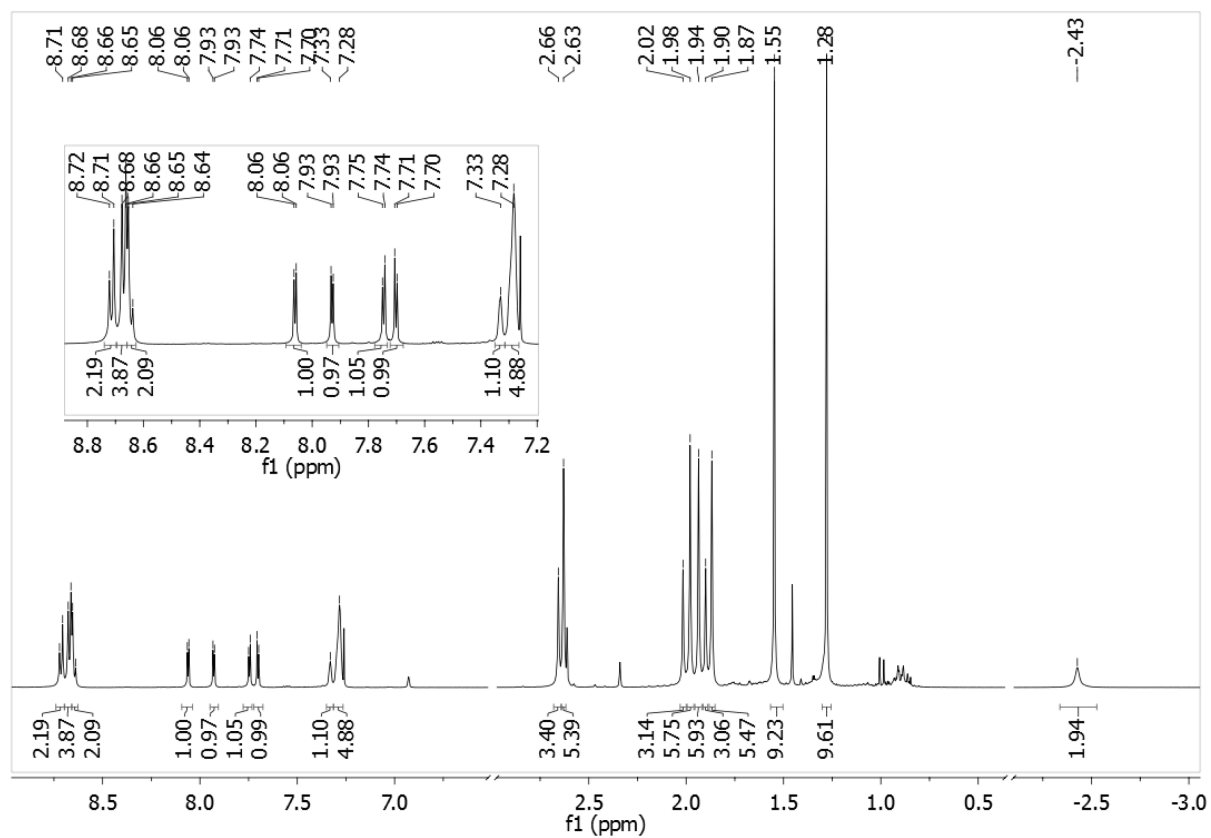


In einem 1000 ml Rundkolben wurden 500 ml  $\text{CHCl}_3$  für 15 min mit Argon entgast. Anschließend wurde der Reaktionskolben mit Alufolie abgedeckt und im Argongegenstrom 200 mg (0,51 mmol) das Xanthaldehyds **V19** zugegeben. Zusätzlich wurden 0,56 ml (8,15 mmol, 16 Äq.) Pyrrol **V11** und 1,20 ml (8,15 mmol, 16 Äq.) Mesitylaldehyd **V13** mittels einer Spritze hinzugefügt. Die Reaktion wurde mit 0,30 ml (2,00 mmol, 4 Äq.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  initiiert und für 1 h unter Argon und Lichtausschluss gerührt. Gequenscht wurde die Reaktion mit 700 mg (3,00 mmol, 6 Äq.) DDQ und für weitere zehn Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt, wobei ein rötlicher Feststoff ausfiel. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch 3:2 DCM:Hexan.

**Ausbeute:**  $\eta = 25 \%$                       131 mg (0,13 mmol) ausgehend von **V19**.

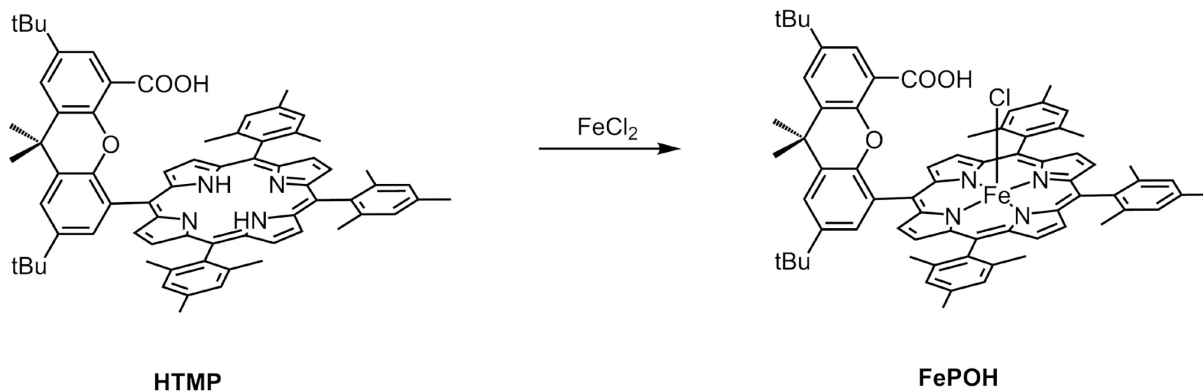
#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,71$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,8$  Hz, 2H, Por-H), 8,68 – 8,64 (m, 6H, Por-H), 8,06 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,93 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,75 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), 7,70 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,4$  Hz, 1H, Xan-H), ), 7,33 – 7,28 (m, 6H, Mes-H), 2,66 (s, 3H, Mes-Me-H), 2,63 (s, 6H, Mes-Me-H), 2,02 (s, 3H, Mes-Me-H), 1,98 (s, 6H, Mes-Me-H), 1,94 (s, 6H, Mes-Me-H), 1,90 (s, 3H, Mes-Me-H), 1,87 (s, 6H, Me-H), 1,55 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,28 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), -2,43 (s, 2H, NH) ppm.



**Abbildung 123:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-tert-butyl-xanthenyl))-10,15,20-trimesitylporpherin HTMP.

#### 5.4.13 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthenyl))-10,15,20-trimesitylporpherinato-eisen(III)-chlorid **FePOH**



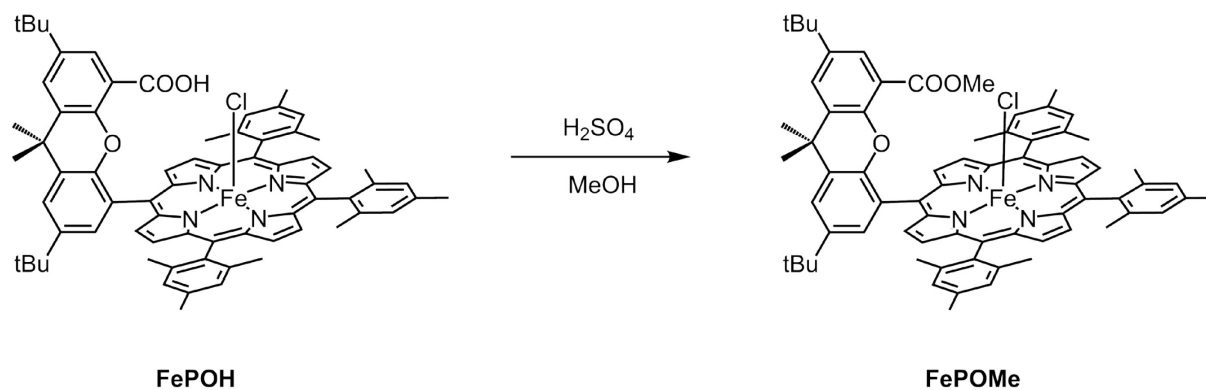
100 mg (96,7  $\mu\text{mol}$ ) des freien Porphyrins **HTMP** wurden in einem Schlenkkolben unter Argon in 100 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 123 mg (966,7  $\mu\text{mol}$ , 10 Äq.)  $\text{FeCl}_2$  zu der Reaktionslösung, wurde sie bei 120 °C für 24 h gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml 1M wässrige HCl der Reaktionslösung zugig zugegeben, wobei das Rohprodukt **FePOH** ausfiel und abfiltriert wurde. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch von 1:1 DCM:Hexan, wobei im ersten Schritt das nicht komplexierte Edukt **HTMP** abgetrennt wurde. Durch die Zugabe von 5 % Methanol konnte schließlich das Zielprodukt **FePOH** erhalten werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$  102,6 mg (91,7  $\mu\text{mol}$ ).

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{71}\text{H}_{70}\text{FeN}_4\text{O}_3$  1082,4797 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 1082,4795.



#### 5.4.14 Synthese von 5-(4'-(5'-Methoxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthylyl))-10,15,20-trimesitylporpherinato-eisen(III)-chlorid FePOMe

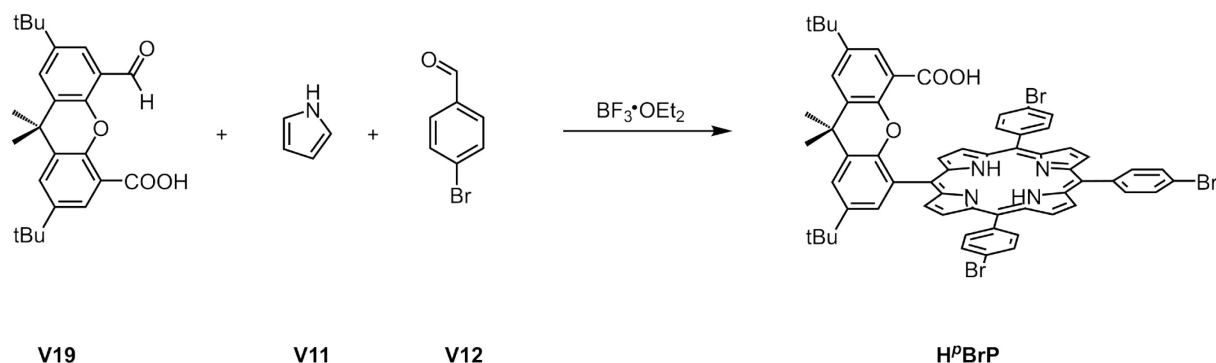


Für die Schützung der freien Carbonsäurefunktion am **FePOH** wurden 100 mg (89,3  $\mu\text{mol}$ ) **FePOH** in 100 ml Methanol gelöst und mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 3 h unter Rückfluss erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck. Darauf wurden 10 ml 0,1M HCl zugegeben und anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die weitere Aufreinigung erfolgte mittel Säulenchromatographie mit einem Lösemittelgemisch von reinem DCM mit einem Methanolanteil von 1%.

**Ausbeute:**  $\eta = 80 \%$  81 mg (71,2  $\mu\text{mol}$ ).

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{FeN}_4\text{O}_3$  1096,4754 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 1096,4745.

#### 5.4.15 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-(*para*-bromphenyl)porpherin H<sup>p</sup>BrP

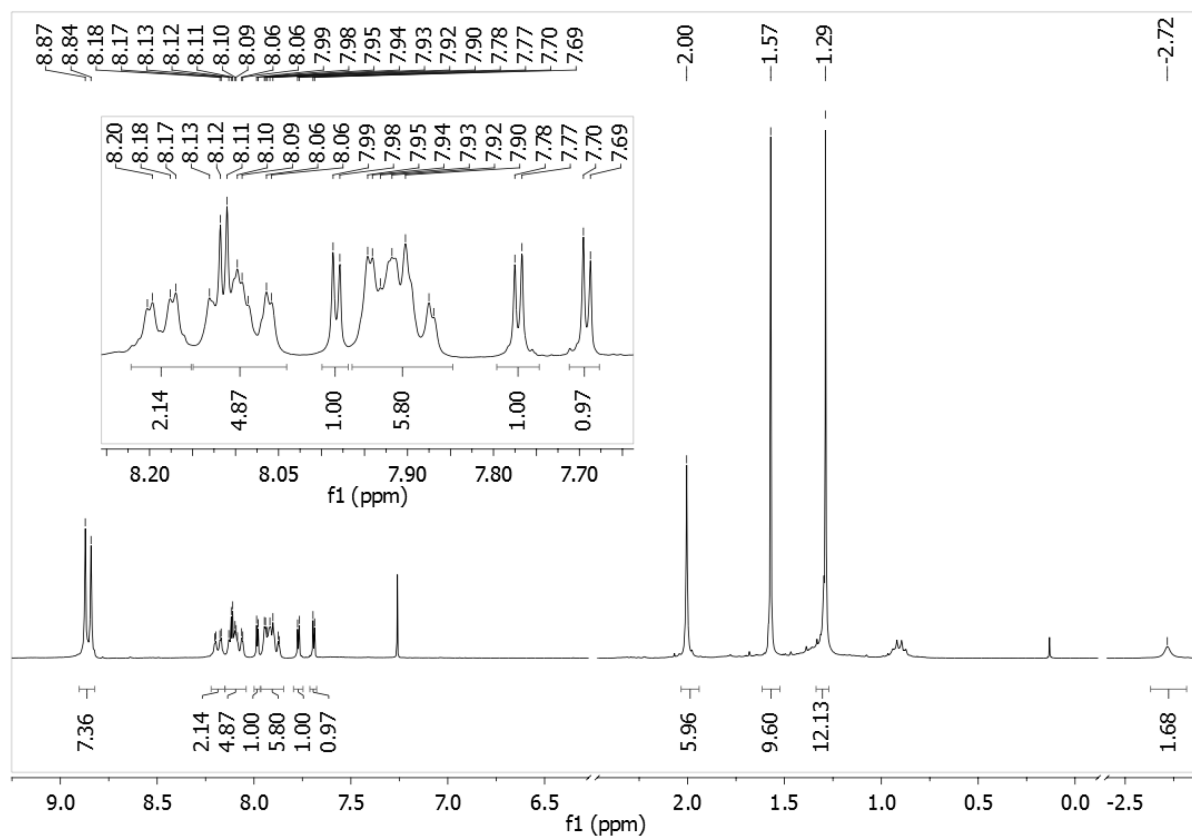


In einem 1000 ml Rundkolben wurden 500 ml CHCl<sub>3</sub> für 15 min mit Argon entgast und im Argongegenstrom 0,42 ml (6,11 mmol, 16 Äq.) Pyrrol **V11** mittels Spritze hinzugefügt. Anschließend wurden 150 mg (0,38 mmol) Xanthaldehyd **V19** und 1,13 g (6,11 mmol, 16 Äq.) *para*-Brombenzaldehyd **V12** zugegeben und für weitere 15 min. mit Argon entgast. Zum Initiieren der Reaktion wurden 0,19 ml (1,53 mmol, 4 Äq.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zügig zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung für 45 Minuten unter Argon und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte der Abbruch der Reaktion mit 0,36 g (1,60 mmol, 4,2 Äq.) DDQ. Die anschließende Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie im ersten Schritt mit Chloroform als Laufmittel zur groben Aufreinigung und anschließend mit einem Laufmittelgemisch von 1:1 Hexan:DCM, wobei der Anteil an DCM langsam auf 100 % angehoben wurde.

**Ausbeute:**  $\eta$  = 25 %      110 mg (95,5  $\mu$ mol) ausgehend von **V19**.

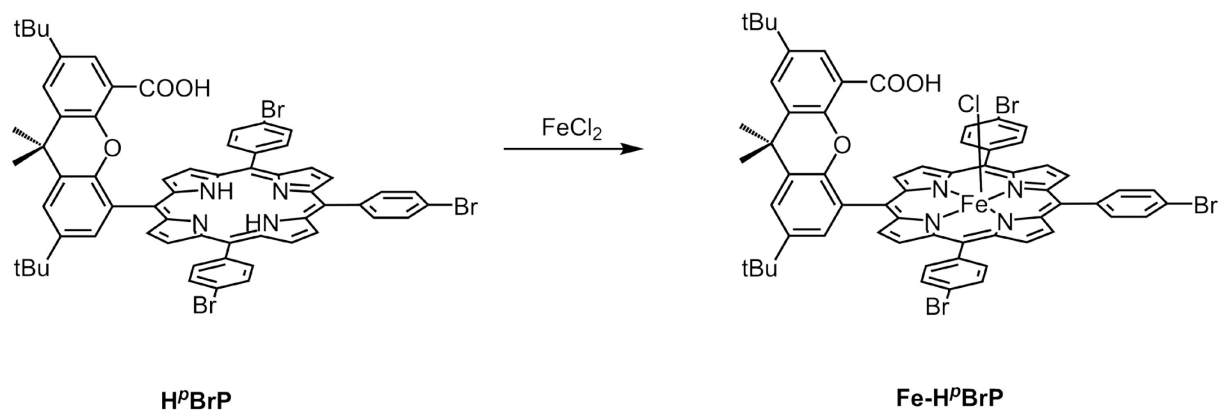
#### Spektroskopische Daten

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,86 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 8,0, 4H, Por-H), 8,86 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 8,0, 4H, Por-H), 8,19 (dd,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 8,0,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 1,9 Hz, 2H, <sup>p</sup>Br-H), 8,13 – 8,06 (m, 5H, <sup>p</sup>Br-H, Xan-H), 7,98 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,3 Hz, 1H, Xan-H), 7,96 – 7,89 (m, 6H, <sup>p</sup>Br-H), 7,78 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,5 Hz, 1H, Xan-H), 7,69 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,5 Hz, 1H, Xan-H), 2,00 (s, 6H, Me-H), 1,57 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-H), 1,29 (s, 2H, <sup>t</sup>Bu-H), -2,72 (s, 2H, NH). ppm.



**Abbildung 124:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5-(4'-(5'-Hydroxycarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-tert-butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-(para-bromophenyl)porpherin HpBrP.

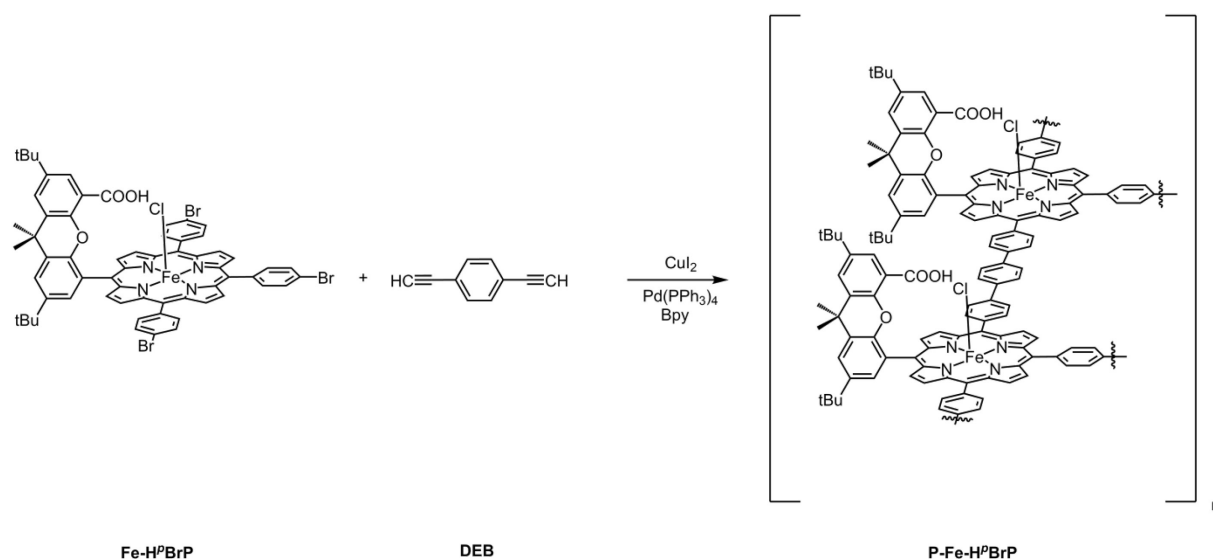
#### 5.4.16 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-(*para*-bromphenyl)porpherinato-eisen(III)-chlorid **Fe-H<sup>P</sup>BrP**



Für die Komplexierung zum Eisenkomplex, wurden 150 mg (0,13 mmol) des Liganden **H<sup>P</sup>BrP** in 100 ml entgastem DMF gelöst und unter Argongegenstrom mit 167 mg (1,32 mmol)  $\text{FeCl}_2$  versetzt. Die Reaktionslösung wurde über 24 h in einer Argonatmosphäre unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml 1M wässrige HCl zur Reaktionslösung gegeben, worauf das Rohprodukt **Fe-H<sup>P</sup>BrP** ausfiel und abfiltriert wurde. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit reinem DCM, um das Edukt abzutrennen. Durch die anschließende Zugabe von 2% Methanol konnte das Zielprodukt erhalten werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$  152 mg (0,12 mmol).

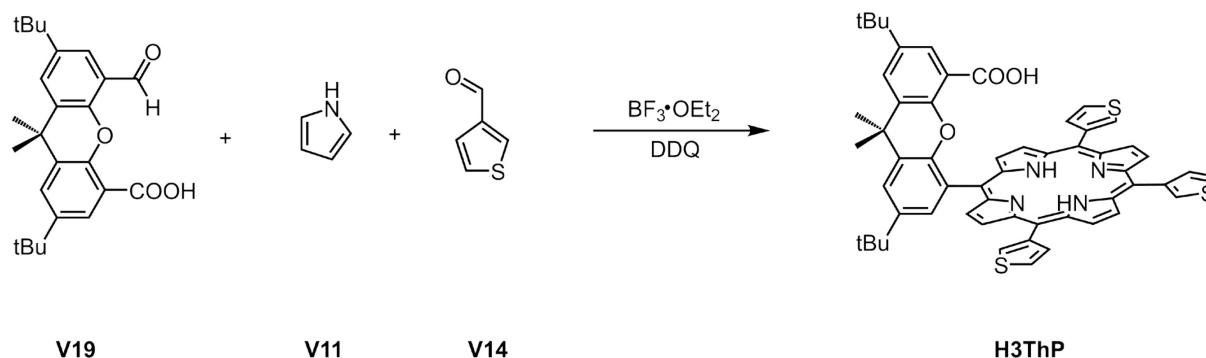
MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{49}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_3$  1190,0704  $[\text{M-H}]^+$ ; gefunden: 1190,0699.

5.4.17 Synthese von P-Fe-H<sup>p</sup>BrP

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 7 mg (85  $\mu\text{mol}$ , 1,5 Äq.) 1,4-Diethynylbenzol **DEB**, 10 mg (8,5  $\mu\text{mol}$ , 0,15 Äq.)  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ , 6 mg (19,0  $\mu\text{mol}$ , 0,3 Äq.)  $\text{CuI}_2$  und 69 mg (56  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) **Fe-H<sup>p</sup>BrP** in 5 ml DMF gelöst. Zusätzlich wurden zu der Reaktionslösung 2 ml Triethylamin gegeben, bevor diese für 20 Stunden bei 100 °C unter Argon gelagert wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Methanol gequentscht und der gebildete Feststoff abfiltriert. Der gebildete Feststoff **P-Fe-H<sup>p</sup>BrP** wurde mittels Soxhlet-Extraktion in Methanol für 8 Stunden aufgereinigt und über Nacht am Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

**Ausbeute:**  $\eta = 70 \%$  48,3 mg .

#### 5.4.18 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthyenyl))-10,15,20-tri-3-thiophenporphyrin **H3ThP**

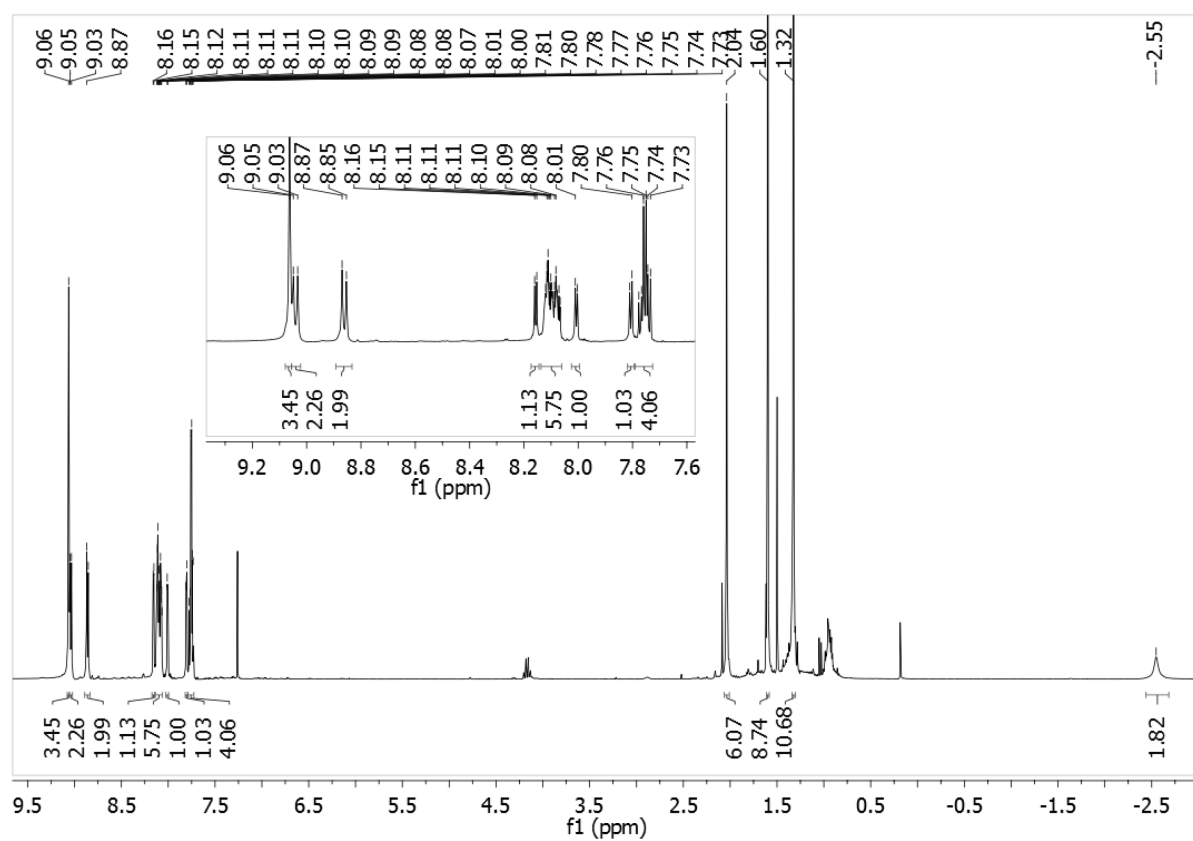


Für die Synthese des Thiophenhangmanporphyrins **H3ThP** wurde ein 1000 ml Rundkolben mit 500 ml entgastem  $\text{CHCl}_3$  befüllt und mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt. 215 mg (0,54 mmol) des Xanthaldehyds **V19**, 0,60 ml (8,70 mmol, 16 Äq.) Pyrrol **V11** und 0,80 ml (8,70 mmol, 16 Äq.) Thiophen-3-carbaldehyd **V14** wurden dazu gegeben und erneut 15 min mit Argon entgast. Anschließend wurde 0,34 ml (2,72 mmol, 5 Äq.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  der Reaktionslösung im Argongegenstrom zugefügt und für 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss an die Reaktionszeit wurde die Reaktion mit 680 mg (2,99 mmol, 5,5 Äq.) DDQ gequentscht und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgemisch von 19:1 DCM:Hexan und anschließender Zugabe von 1 % Methanol.

**Ausbeute:**  $\eta = 40 \%$  200,0 mg (0,22 mmol) ausgehend von **V19**.

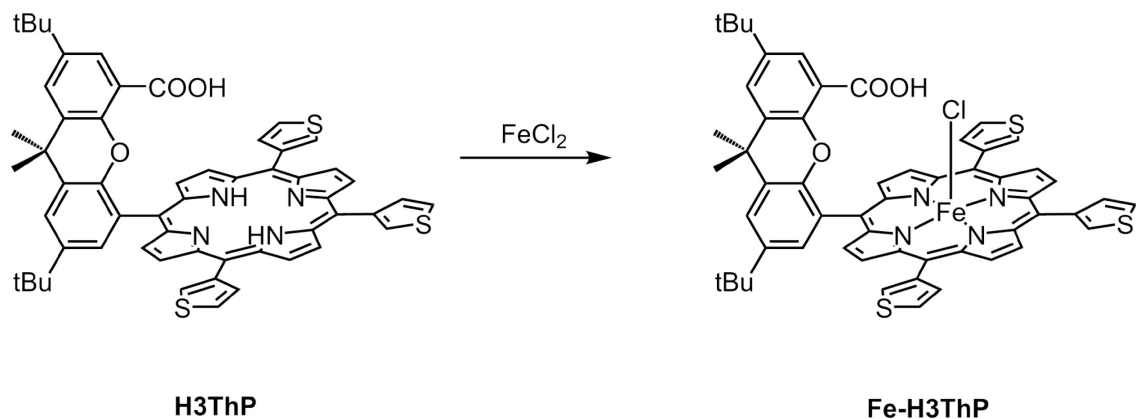
#### Spektroskopische Daten

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,06$  (s, 4H, Por-H), 9,04 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,8$  Hz, 2H, Por-H), 8,86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,8$  Hz, 2H, Por-H), 8,16 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 8,13 – 8,05 (m, 6H, Thio-H), 8,01 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xant-H), 7,81 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,5$  Hz, 1H, Xan-H), 7,77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3,0$  Hz, 1H, Thio-H), 7,75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2,9$  Hz, 2H, Thio-H), 7,74 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 3,0$  Hz, 1H, Xan-H), 2,04 (s, 6H, Me-H), 1,60 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), 1,32 (s, 9H,  $^t\text{Bu-H}$ ), -2,55 (s, 2H, NH) ppm.



**Abbildung 125:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-tert-butyl-xanthenyl))-10,15,20-tri-3-thiophenporphyrin H3ThP.

#### 5.4.19 Synthese von 5-(4'-(5'-Hydroxocarbonyl-9',9'-dimethyl-2',7'-di-*tert*-butyl-xanthylyl))-10,15,20-tri-3-thiophenporpherinato-eisen(III)-chlorid **Fe-H3ThP**

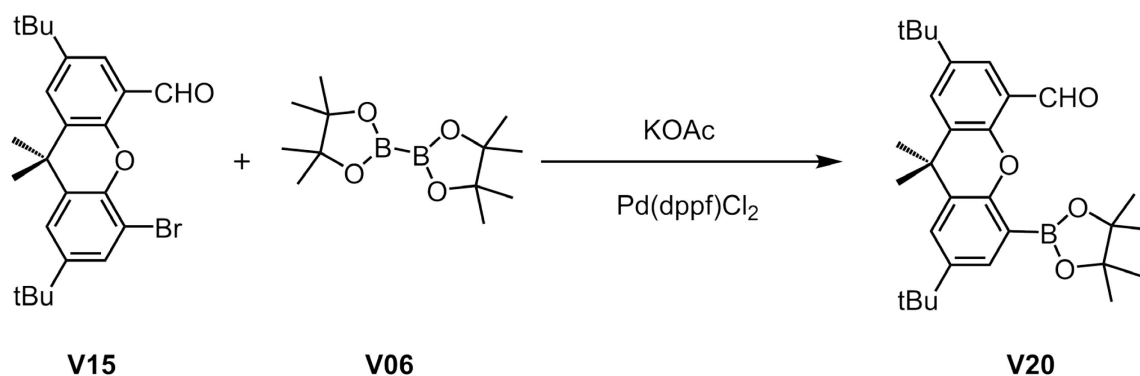


Ein 250 ml Schlenkcolben wurde mit 150 ml entgasten DMF befüllt. Zum Lösungsmittel wurden im Argongegenstrom 150 mg (0,16 mmol) **H3ThP** und 180 mg (1,60 mmol, 10 Äq.)  $\text{FeCl}_2$  gegeben und für 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml einer 1M wässrigen HCl zügig zugegeben, wobei ein brauner Feststoff ausfiel und abfiltriert wurde. Dieser Feststoff wurde ausreichend mit Pentan gewaschen und im Anschluss mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Als Lösemittel wurde im ersten Schritt reines DCM verwendet, um das nicht komplexierte Edukt **H3ThP** abzutrennen. Durch die Zugabe von 2 % Methanol konnte schließlich das Produkt **Fe-H3ThP** eluiert werden.

**Ausbeute:**  $\eta = 95 \%$  153 mg (0,15 mmol).



### 5.4.20 Synthese von 4-Formyl-5-pinacolatoboronyl-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen V20

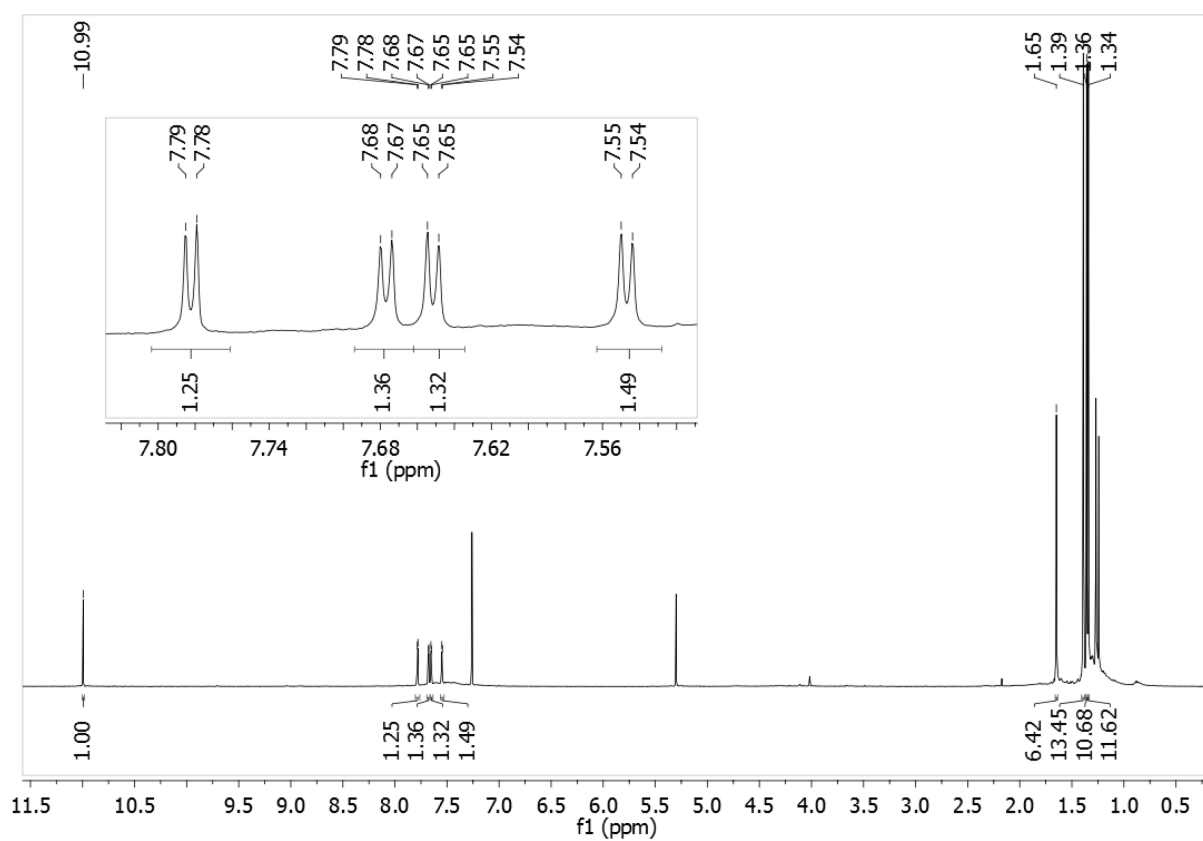


500 mg (1,16 mmol) **V15**, 355 mg (1,40 mmol, 1,20 Äq.) **V06**, 343 mg Kaliumacetat (3,49 mmol, 3,00 Äq.) und 25 mg (0,03 mmol, 0,03 Äq.) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladiumdichlorid wurden in 10 ml entgastem DMSO unter Argon gelöst und die Lösung für 48 h auf 85 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml Chloroform und 80 ml Wasser hinzugegeben und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt **V20** wurde säulenchromatographisch (zuerst Dichlormethan:Hexan 1:1, anschließend mit reinem Essigsäureethylester) über Silicagel aufgereinigt und in Form eines gelben Feststoffs isoliert.

**Ausbeute:**                       $\eta$  = 64 %                      354 mg (0,74 mmol).

#### Spektroskopische Daten

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10,99 (s, 1H, CHO), 7,78 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,4 Hz, 1H, Xan-H), 7,68 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,4 Hz, 1H, Xan-H), 7,65 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,4 Hz, 1H, Xan-H), 7,55 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2,4 Hz, 1H, Xan-H), 1,65 (s, 6H, Me-H), 1,39 (s, 12 H, Bor-H), 1,36 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-H), 1,34 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-H) ppm.



**Abbildung 126:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Formyl-5-pinacolatoboron-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V20.



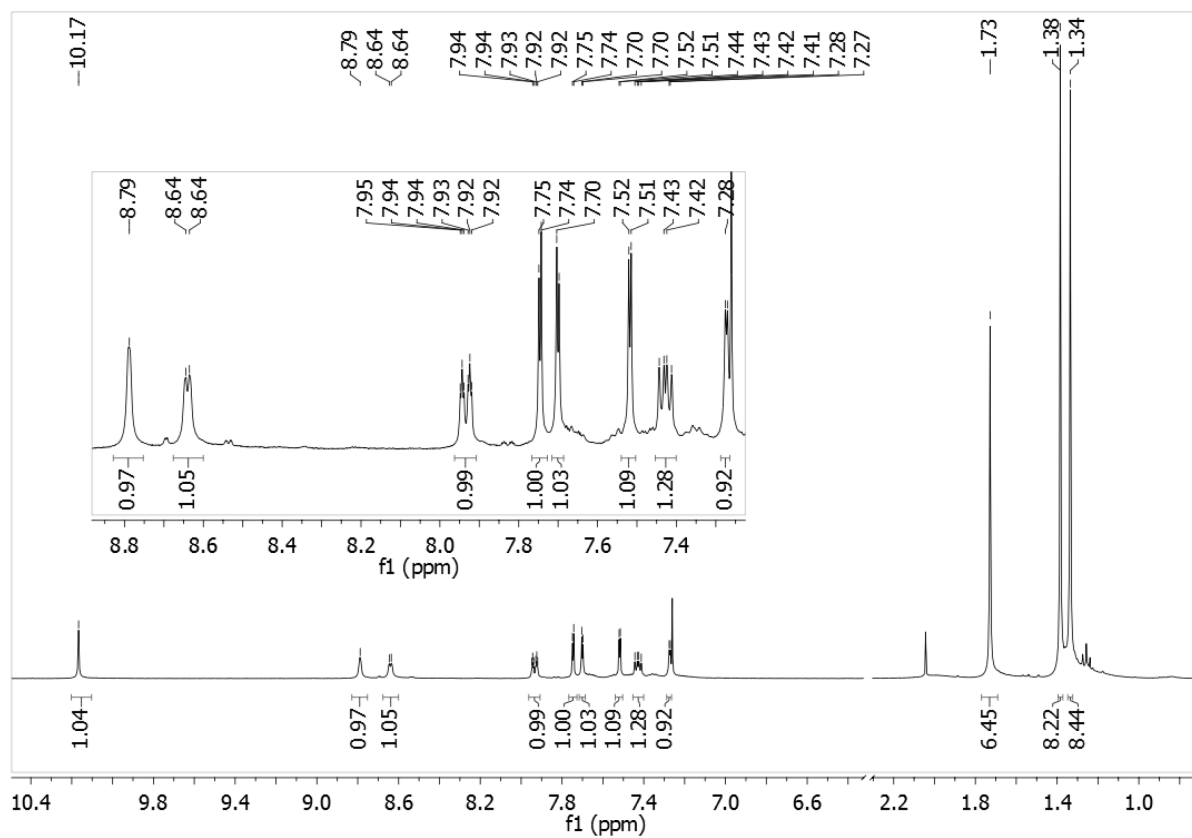
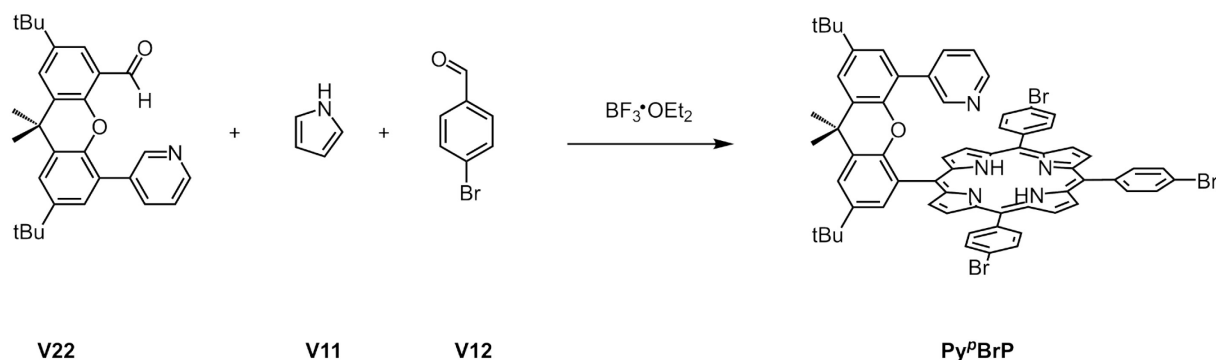


Abbildung 127:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Formyl-5-(pyridin-3-yl)-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen V22.

### 5.4.22 Synthese von 5-(4'-(5'-(Pyridin-3''-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-9',9'-dimethylxanthen))-10,15,20-tri(*para*-bromphenyl)porphyrin **Py<sup>p</sup>BrP**



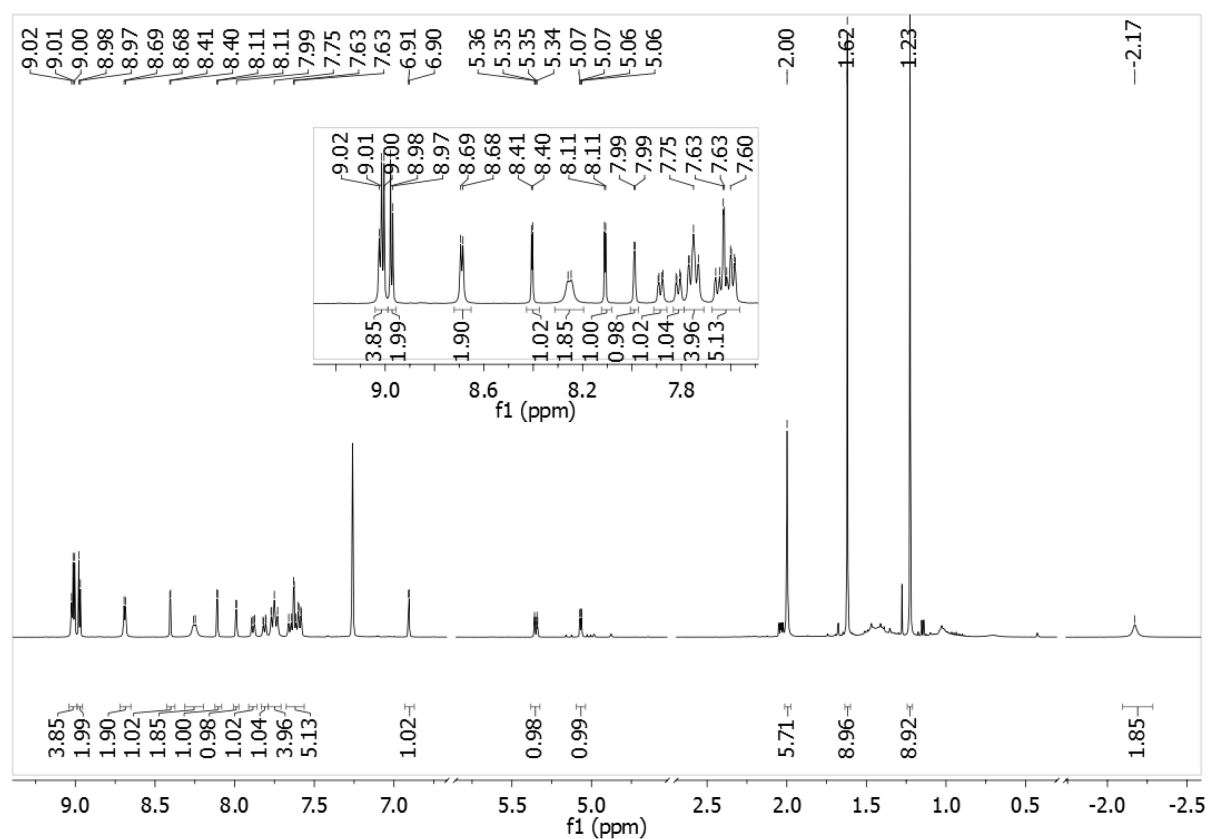
1000 ml Chloroform wurde für 15 min mit Argon entgast, 517  $\mu$ l (7,48 mmol, 16 Äq.) Pyrrol **V11** darin gelöst und der Reaktionskolben mit Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung geschützt. Die Lösung wurde erneut für 10 min entgast, bevor 1,38 g (7,48 mmol, 16 Äq.) *para*-Brombenzaldehyd **V12** und 200 mg (0,47 mmol) 4-Formyl-5-(pyridin-3-yl)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthen **V22** hinzugegeben wurden. Nachdem die Lösung wiederum für 10 min entgast worden war, wurden 0,28 ml (2,34 mmol, 5 Äq.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  hinzugefügt und für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 584 mg (2,57 mmol, 5 Äq.) DDQ hinzugegeben, die Lösung für weitere 60 min gerührt und schließlich eingengt. Das Produkt **Py<sup>p</sup>BrP** wurde mehrfach säulenchromatographisch (erste Säule reines Dichlormethan, zweite Säule Dichlormethan:Hexan = 4:1) über Silicagel aufgereinigt.

**Ausbeute:**  $\eta = 5 \%$                       2,8 mg (0,02 mmol) ausgehend von **V22**.

#### Spektroskopische Daten

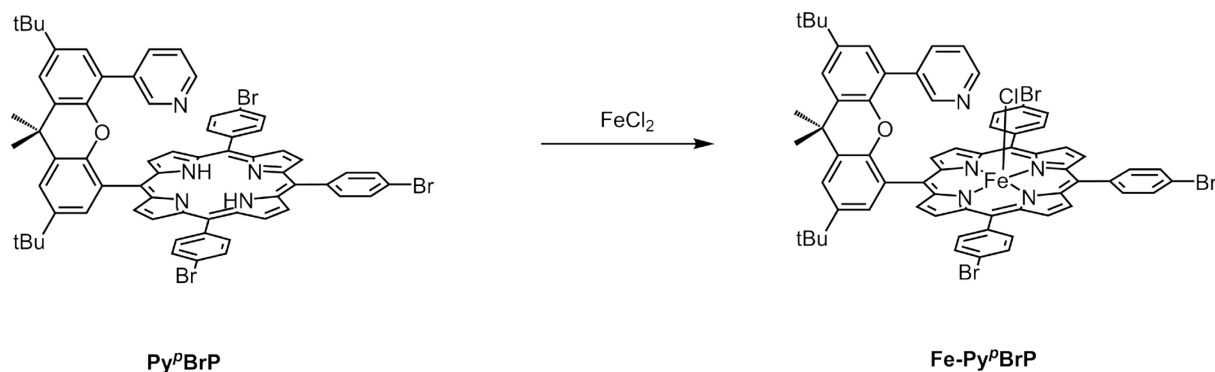
**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,01$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,0$  Hz, 2H, Por-H), 9,00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,9$  Hz, 2H, Por-H), 8,97 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,7$  Hz, 2H, Por-H), 8,67 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$  Hz, 2H, Por-H), 8,40 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 8,25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,3$  Hz, 2H, <sup>p</sup>Br-H), 8,11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 7,99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2,0$  Hz, 1H, Pyr-H), 7,88 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 7,9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz, 1H, <sup>p</sup>Br-H), 7,81 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz, 1H, <sup>p</sup>Br-H), 7,77-7,73 (m, 4 H, <sup>p</sup>Br-H), 7,67-7,61 (m, 2H, <sup>p</sup>Br-H), 7,63 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 7,59 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,7$  Hz, 2H, <sup>p</sup>Br-H), 6,91 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,3$  Hz, 1H, Xan-H), 5,35 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 7,8$  Hz, 1H, Pyr-H), 5,07 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 4,7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$  Hz, 1H, Pyr-H), 2,00 (s, 6 H, Me-H), 1,62 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-H), 1,23 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu-H), -2,17 (s, 2H, NH) ppm.

MS (ESI)  $m/z$  (%) berechnet für  $C_{66}H_{55}Br_3N_5O^+$  1170,1941  $[M-H]^+$ ; gefunden: 1170,1957.



**Abbildung 128:**  $^1H$ -NMR-Spektrum von 5-(4'-(5'-(Pyridin-3''-yl)-2',7'-di-tert-butyl-9',9'-dimethylxanthen))-10,15,20-tri(*para*-bromphenyl)porphyrin Py<sup>Br</sup>BrP.

### 5.4.23 Synthese von 5-(4'-(5'-(Pyridin-3''-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-9',9'-dimethylxanthen))-10,15,20-tri(*para*-bromphenyl)porphyrinato-eisen(III)-chlorid Fe-Py<sup>p</sup>BrP



**Py<sup>p</sup>BrP** (9,4 mg, 0,08 mmol) wurde in 80 ml DMF unter Argon gelöst und die Lösung mit Argon entgast. Anschließend wurden 10 mg FeCl<sub>2</sub> (0,8 mmol, 10 Äq.) der Reaktionslösung im Argongegenstrom hinzugefügt und die Reaktionslösung für 24 h bei 140 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 50 ml 1M wässrige HCl versetzt. Der dabei entstandene braune Niederschlag wurde abfiltriert und mit 1M wässrige HCl gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Produkt **Fe-Py<sup>p</sup>BrP** wurde säulenchromatographisch (zunächst Dichlormethan mit dem Wechsel auf Dichlormethan:Methanol = 99:1) über Silicagel aufgereinigt und in Form eines violetten Feststoffs isoliert.

**Ausbeute:**  $\eta = 76 \%$  7,7 mg (0,06 mmol).

MS (ESI) m/z (%) berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>52</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>5</sub>OFe<sup>+</sup> 1223,1062 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 1223,1071.

## 6 Literatur

- [1] a) S. Bosch, G. Peyke, *Standort* **2010**, 34, 11-19; b) J. Lange, in *Werteorientiertes Management in der kommunalen Energieversorgung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2016**, pp. 47-101; c) REN21. *Renewables 2016 Global Status Report*, ISBN 978-3-9818107-0-7 **2016**.
- [2] a) S. Weitemeyer, D. Kleinhans, L. Wienholt, T. Vogt, C. Agert, *Energy Technology* **2016**, 4, 114-122; b) S. Weitemeyer, D. Kleinhans, T. Vogt, C. Agert, *Renewable Energy* **2015**, 75, 14-20.
- [3] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy & Environmental Science* **2010**, 3, 43-81.
- [4] International, *Energy Agency iea, world energy outlook* **2013**.
- [5] a) D. Lane, R. Jones, D. Mills, C. Wobus, R. C. Ready, R. W. Buddemeier, E. English, J. Martinich, K. Shouse, H. Hosterman, *Climatic Change* **2015**, 131, 143-157; b) J. Liu, T. W. Hertel, N. S. Diffenbaugh, M. S. Delgado, M. Ashfaq, *Climatic Change* **2015**, 132, 741-749; c) S. N. Seo, *International Journal of Climatology* **2015**, 35, 3505-3514; d) N. Heidari, J. M. Pearce, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2016**, 55, 899-908; e) P. J. Gleckler, P. J. Durack, R. J. Stouffer, G. C. Johnson, C. E. Forest, *Nature Climate Change* **2016**, 6, 394-+.
- [6] NOAA, *National Centers for Environmental Information, State of the Climate: Global Analysis for Annual* **2015**, published online January 2016 retrieved on November 2028, 2016 from <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201513>.
- [7] NOAA, *National Centers for Environmental information, Climate at a Glance: Global Time Series*, **2016**, retrieved on November 28, 2016 from <http://www.ncdc.noaa.gov/cag/>.
- [8] a) J. Barber, P. D. Tran, *Journal of the Royal Society Interface* **2013**, 10, 20120984; b) J. L. Qiao, Y. Y. Liu, F. Hong, J. J. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 631-675.
- [9] a) R. K. Seidler-Egdal, A. Nielsen, A. D. Bond, M. J. Bjerrum, C. J. McKenzie, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 3849-3858; b) K. J. Young, B. J. Brennan, R. Tagore, G. W. Brudvig, *Accounts of Chemical Research* **2015**, 48, 567-574.
- [10] a) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 4029-4030; b) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 3855-3864; c) R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. Ni, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8464-8473; d) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1954-1965; e) J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 1545-1557.
- [11] a) Z. Codola, I. Garcia-Bosch, F. Acuna-Pares, I. Prat, J. M. Luis, M. Costas, J. Lloret-Fillol, *Chemistry-a European Journal* **2013**, 19, 8042-8047; b) M. K. Coggins, M. T. Zhang, A. K. Vannucci, C. J. Dares, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 5531-5534; c) W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 10990-10991; d) D. Hong, S. Mandal, Y. Yamada, Y. M. Lee, W. Nam, A. Llobet, S. Fukuzumi, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 9522-9531; e) C. Panda, J. Debgupta, D. D. Diaz, K. K. Singh, S. S. Gupta, B. B. Dhar, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 12273-12282.
- [12] a) Y. Z. Han, Y. Z. Wu, W. Z. Lai, R. Cao, *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 5604-5613; b) M. Zhang, M. T. Zhang, C. Hou, Z. F. Ke, T. B. Lu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2014**, 53, 13042-13048.
- [13] a) S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nature Chemistry* **2012**, 4, 498-502; b) P. Garrido-Barros, I. Funes-Ardoiz, S. Drouet, J. Benet-Buchholz, F. Maseras, A. Llobet, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 6758-6761; c) T. Zhang, C. Wang, S. B. Liu, J. L. Wang, W. B. Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 273-281.
- [14] a) S. Berardi, G. La Ganga, M. Natali, I. Bazzan, F. Puntoriero, A. Sartorel, F. Scandola, S. Campagna, M. Bonchio, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 11104-11107; b)



- D. K. Dogutan, R. McGuire, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9178-9180; c) C. F. Leung, S. M. Ng, C. C. Ko, W. L. Man, J. S. Wu, L. J. Chen, T. C. Lau, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7903-7907; d) T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, *Chemistry-a European Journal* **2015**, *21*, 6723-6726; e) M. L. Rigsby, S. Mandal, W. Nam, L. C. Spencer, A. Llobet, S. S. Stahl, *Chemical Science* **2012**, *3*, 3058-3062; f) H. Y. Wang, E. Mijangos, S. Ott, A. Thapper, *Angewandte Chemie-International Edition* **2014**, *53*, 14499-14502.
- [15] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [16] a) A. Kudo, Y. Miseki, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253-278; b) F. E. Osterloh, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 35-54.
- [17] a) Y. Na, M. Wang, J. X. Pan, P. Zhang, B. Akermark, L. C. Sun, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 2805-2810; b) A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, *106*, 10460-10465; c) R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Transactions* **2009**, 9952-9959.
- [18] E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10378-10388.
- [19] a) S. Rau, B. Schafer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Górls, W. Henry, J. G. Vos, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6215-6218; b) M. Karnahl, C. Kuhnt, F. W. Heinemann, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, B. Dietzek, *Chemical Physics* **2012**, *393*, 65-73.
- [20] P. W. Du, J. Schneider, G. G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4952-4962.
- [21] R. Raza, N. Akram, M. S. Javed, A. Rafique, K. Ullah, A. Ali, M. Saleem, R. Ahmed, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2016**, *53*, 450-461.
- [22] *Galvanische Batterie / Grovesches Element. In: Meyers Konversations-Lexikon. 4. Auflage. Band 6, Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig/Wien 1885-1892*, 872.
- [23] N. Armaroli, V. Balzani, *Chemistry-a European Journal* **2016**, *22*, 32-57.
- [24] G. Süss-Fink, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 5888-5890.
- [25] a) P. Schopfer, A. Brennicke, H. Mohr, *Pflanzenphysiologie; Elsevier, Spektrum Akad. Verl, München* **2010**; b) D. L. Nelson, M. Cox, A. L. Lehninger, *Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg* **2009**; c) L. Taiz, E. Zeiger, *Plant physiology; Sinauer, Sunderland, Massachusetts* **2010**.
- [26] Govindjee, D. Shevela, L. O. Björn, *Photosynthesis Research* **2017**, *1-11*.
- [27] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.
- [28] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J. R. Shen, *Nature* **2015**, *517*, 99-U265.
- [29] P. Joliot, A. Joliot, *Biochimica et Biophysica Acta* **1968**, *153*, 625.
- [30] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochemistry and Photobiology* **1970**, *11*, 457.
- [31] L. V. Kulik, B. Epel, W. Lubitz, J. Messinger, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13421-13435.
- [32] N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac, W. Lubitz, *Science* **2014**, *345*, 804-808.
- [33] a) J. C. Depaula, W. F. Beck, A. F. Miller, R. B. Wilson, G. W. Brudvig, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1987**, *83*, 3635-3651; b) D. J. Vinyard, G. M. Ananyev, G. C. Dismukes, *Annual Review of Biochemistry, Vol 82* **2013**, *82*, 577-606; c) J. Messinger, J. H. Robblee, W. O. Yu, K. Sauer, V. K. Yachandra, M. P. Klein, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11349-11350.
- [34] P. E. M. Siegbahn, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1871-1880.
- [35] a) Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55-60; b) A. Gabdulkhakov, A. Guskov, M. Broser, J. Kern, F. Muh, W. Saenger, A. Zouni, *Structure* **2009**, *17*, 1223-1234.
- [36] a) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4455-4483; b) J. Clausen, W. Junge, *Nature* **2004**, *430*, 480-483; c) H. Dau, M. Haumann, *Science* **2006**, *312*, 1471-1472; d)

- M. Haumann, P. Liebisch, C. Muller, M. Barra, M. Grabolle, H. Dau, *Science* **2005**, *310*, 1019-1021.
- [37] a) C. F. Yocum, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 296-305; b) V. K. Yachandra, J. Yano, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* **2011**, *104*, 51-59.
- [38] C. A. Raines, *Photosynthesis Research* **2003**, *75*, 1-10.
- [39] T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, H. H. Thorp, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 5284-5304.
- [40] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, C623-C630.
- [41] C. W. Cady, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 444-455.
- [42] J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, *283*, 1524-1527.
- [43] a) Y. Naruta, M. Sasayama, T. Sasaki, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, *33*, 1839-1841; b) E. A. Karlsson, B. L. Lee, R. Z. Liao, T. Akermark, M. D. Karkas, V. S. Becerril, P. E. M. Siegbahn, X. D. Zou, M. Abrahamsson, B. Akermark, *Chempluschem* **2014**, *79*, 936-950; c) P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarstrom, B. Akermark, S. Styring, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, *91*, 159-172; d) Y. Gao, T. Akermark, J. H. Liu, L. C. Sun, B. Akermark, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 8726-+.
- [44] a) V. Y. Shafirovich, V. V. Strelets, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1978**, *2*, 199-201; b) V. Y. Shafirovich, N. K. Khannanov, V. V. Strelets, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1980**, *4*, 81-84; c) G. L. Elizarova, L. G. Matvienko, N. V. Lozhkina, V. N. Parmon, K. I. Zamaraev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1981**, *16*, 191-194; d) B. S. Brunshwig, M. H. Chou, C. Creutz, P. Ghosh, N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 4832-4833.
- [45] Q. S. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342-345.
- [46] M. Dinca, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2010**, *107*, 10337-10341.
- [47] A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol 61: Metal Ion Controlled Reactivity **2009**, *61*, 471-521.
- [48] A. Chanda, X. P. Shan, M. Chakrabarti, W. C. Ellis, D. L. Popescu, F. T. de Oliveira, D. Wang, L. Que, T. J. Collins, E. Munck, E. L. Bominaar, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 3669-3678.
- [49] J. L. Fillol, Z. Codola, I. Garcia-Bosch, L. Gomez, J. J. Pla, M. Costas, *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 807-813.
- [50] Z. Q. Wang, Z. C. Wang, S. Z. Zhan, J. S. Ye, *Applied Catalysis a-General* **2015**, *490*, 128-132.
- [51] R. Zong, R. P. Thummel, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12802-12803.
- [52] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16462-16463.
- [53] a) Z. F. Chen, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15580-+; b) Z. F. Chen, J. J. Concepcion, N. Song, T. J. Meyer, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 8053-8056; c) J. J. Concepcion, M. K. Tsai, J. T. Muckerman, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1545-1557; d) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 2202-2209.
- [54] Y. Pushkar, D. Moonshiram, V. Purohit, L. F. Yan, I. Alperovich, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11938-11945.
- [55] L. Wang, L. Duan, Y. Wang, M. S. G. Ahlquist, L. Sun, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 12947-12950.
- [56] R. Matheu, M. Z. Ertem, J. Benet-Buchholz, E. Coronado, V. S. Batista, X. Sala, A. Llobet, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 10786-10795.

- [57] a) J. W. Hu, H. M. Zhang, Y. F. Zhai, G. Liu, J. Hu, B. L. Yi, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 394-401; b) T. Sousa., *Modelling and Simulation of a Laboratory Intermediate Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell* **2010**, Dissertation, Newcastle University, Newcastle.
- [58] a) N. V. Long, C. M. Thi, Y. Yong, M. Nogami, M. Ohtaki, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, *13*, 4799-4824; b) L. Zhang, L. T. Roling, X. Wang, M. Vara, M. F. Chi, J. Y. Liu, S. I. Choi, J. Park, J. A. Herron, Z. X. Xie, M. Mavrikakis, Y. N. Xia, *Science* **2015**, *349*, 412-416; c) J. Park, L. Zhang, S. I. Choi, L. T. Roling, N. Lu, J. A. Herron, S. F. Xie, J. G. Wang, M. J. Kim, M. Mavrikakis, Y. N. Xia, *Acs Nano* **2015**, *9*, 2635-2647.
- [59] a) M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43-51; b) Y. J. Wang, N. N. Zhao, B. Z. Fang, H. Li, X. T. T. Bi, H. J. Wang, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 3433-3467.
- [60] a) S. H. Han, Y. C. Ching, D. L. Rousseau, *Biochemistry* **1990**, *29*, 1380-1384; b) C. Varotsis, W. H. Woodruff, G. T. Babcock, *Journal of Biological Chemistry* **1990**, *265*, 11131-11136.
- [61] Z. Halime, M. T. Kieber-Emmons, M. F. Qayyum, B. Mondal, T. Gandhi, S. C. Puiu, E. E. Chufan, A. A. N. Sarjeant, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 3629-3645.
- [62] a) J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 561-588; b) J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, *33*, 1537-1554; c) E. Kim, E. E. Chufan, K. Kamaraj, K. D. Karlin, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1077-1133; d) B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040-1044.
- [63] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212-&.
- [64] a) K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *22*, 457-475; b) P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi, *Transition Metal Chemistry* **1990**, *15*, 81-90; c) A. B. Solovieva, S. F. Timashev, *Uspekhi Khimii* **2003**, *72*, 1081-1102.
- [65] J. H. Zagal, *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, *119*, 89-136.
- [66] A. B. Anderson, R. A. Sidik, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 5031-5035.
- [67] Z. Gross, H. B. Gray, *Comments on Inorganic Chemistry* **2006**, *27*, 61-72.
- [68] a) L. Simkhovich, N. Galili, I. Saltsman, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2704-+; b) A. Mahammed, Z. Gross, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7040-7042; c) A. Mahammed, Z. Gross, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2883-2887.
- [69] R. Guillard, F. Burdet, J. M. Barbe, C. P. Gros, E. Espinosa, J. G. Shao, Z. P. Ou, R. Q. Zhan, K. M. Kadish, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3972-3983.
- [70] S. Chatterjee, K. Sengupta, S. Samanta, P. K. Das, A. Dey, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 2383-2392.
- [71] a) I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2253-2277; b) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2841-2887.
- [72] a) J. C. Kendrew, *Comparative Biochemistry and Physiology* **1962**, *4*, 249-&; b) M. F. Perutz, *Nature* **1962**, *194*, 914-&.
- [73] a) J. Vlasits, C. Jakopitsch, M. Bernroither, M. Zamocky, P. G. Furtmuller, C. Obinger, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2010**, *500*, 74-81; b) S. Kato, T. Ueno, S. Fukuzumi, Y. Watanabe, *Journal of Biological Chemistry* **2004**, *279*, 52376-52381; c) A. Diaz, P. C. Loewen, I. Fita, X. Carpena, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2012**, *525*, 102-110.
- [74] a) C. J. Chang, C. Y. Yeh, D. G. Nocera, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1403-1406; b) C. J. Chang, L. L. Chng, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1866-1876; c) C. Y. Yeh, C. J. Chang, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1513-1514.
- [75] C. J. Chang, L. L. Chng, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1866-1876.
- [76] L. L. Chng, C. J. Chang, D. G. Nocera, *Organic Letters* **2003**, *5*, 2421-2424.
- [77] J. Rosenthal, L. L. Chng, S. D. Fried, D. G. Nocera, *Chemical Communications* **2007**, 2642-2644.

- [78] K. J. Takeuchi, M. S. Thompson, D. W. Pipes, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1845-1851.
- [79] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 3662-3672.
- [80] J. S. Nowick, P. Ballester, F. Ebmeyer, J. Rebek, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8902-8906.
- [81] C. J. Chang, C.-Y. Yeh, D. G. Nocera, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1403-1406.
- [82] a) H. T. Uyeda, Y. X. Zhao, K. Wostyn, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. J. Therien, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13806-13813; b) K. T. Potts, D. Konwar, *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 4815-4816.
- [83] P. Wrzolek, *Diplomarbeit: Darstellung von Liganden für Dinukleare-Metall-Komplexe des Pacman-Typs und Untersuchung zur katalytischen Wasseroxidation mit Ru-Komplexen* **2013**.
- [84] L. Spiccia, G. B. Deacon, C. M. Kepert, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1329-1341.
- [85] N. Kaveevivitchai, R. Zong, H.-W. Tseng, R. Chitta, R. P. Thummel, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 2930-2939.
- [86] H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman, R. Thummel, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11763-11773.
- [87] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *New Journal of Chemistry* **1996**, *20*, 65-82.
- [88] R. Cao, W. Z. Lai, P. W. Du, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8134-8157.
- [89] R. F. Weiss, *Deep-Sea Research* **1970**, *17*, 721-735.
- [90] L. L. Chng, C. J. Chang, D. G. Nocera, *Organic Letters* **2003**, *5*, 2421-2424.
- [91] a) K. Nagoshi, M. Yagi, M. Kaneko, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2000**, *73*, 2193-2197; b) K. Nagoshi, S. Yamashita, M. Yagi, M. Kaneko, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1999**, *144*, 71-76; c) M. Yagi, Y. Osawa, N. Sukegawa, M. Kaneko, *Langmuir* **1999**, *15*, 7406-7408; d) M. Yagi, N. Sukegawa, M. Kaneko, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4111-4114; e) M. Yagi, S. Tokita, K. Nagoshi, I. Ogino, M. Kaneko, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, *92*, 2457-2461.
- [92] a) J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2007**, *234*; b) J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 543-553; c) J. P. Collman, N. K. Devaraj, R. A. Decreau, Y. Yang, Y. L. Yan, W. Ebina, T. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Science* **2007**, *315*, 1565-1568; d) C. N. Shi, F. C. Anson, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 7928-7931.
- [93] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *499*, 85-94.
- [94] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan, G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1976**, *69*, 195-201.
- [95] a) J. D. Soper, S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5069-5075; b) C.-Y. Yeh, C. J. Chang, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1513-1514.
- [96] R. McGuire, D. K. Dogutan, Y. Shao-Horn, D. G. Nocera, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2010**, *240*.
- [97] a) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 7323-7344; b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 827-836.
- [98] M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, M. Ishikawa, K. Eguchi, T. Kobayashi, Y. Toyoda, S. Tsutsui, *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 616-621.
- [99] a) T. Kanbara, N. Saito, T. Yamamoto, K. Kubota, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5883-5885; b) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-1223.
- [100] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, 4467-4470.
- [101] a) Z. H. Xiang, D. P. Cao, W. C. Wang, W. T. Yang, B. Y. Han, J. M. Lu, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5974-5980; b) Z. H. Xiang, D. P. Cao, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 1184-1190.

- [102] L. Chen, Y. Yang, D. L. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9138-9143.
- [103] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- [104] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chemical Communications* **2002**, 2782-2783.
- [105] N. Wisitruangsakul, I. Zebger, K. H. Ly, D. H. Murgida, S. Ekgasit, P. Hildebrandt, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 5276-5286.
- [106] K. Sengupta, S. Chatterjee, S. Samanta, S. Bandyopadhyay, A. Dey, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2000-2014.
- [107] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1169.
- [108] P. J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* **2011**, 1-228.
- [109] A. Barth, *Progress in Biophysics & Molecular Biology* **2000**, *74*, 141-173.
- [110] A. Reyes, M. V. Pak, S. Hammes-Schiffer, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 64104.
- [111] H. K. Ly, N. Wisitruangsakul, M. Sezer, J. J. Feng, A. Kranich, I. M. Weidinger, I. Zebger, D. H. Murgida, P. Hildebrandt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *660*, 367-376.
- [112] a) S. Oellerich, H. Wackerbarth, P. Hildebrandt, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6566-6580; b) S. Z. Hu, I. K. Morris, J. P. Singh, K. M. Smith, T. G. Spiro, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 12446-12458.
- [113] F. S. u. P. Hildebrandt, *Vibrational Spectroscopy in Life Science, Wiley-VCG, John Wiley & Sons Inc.* **2007**, 1st edn.
- [114] P. Hildebrandt, M. Stockburger, *Biochemistry* **1989**, *28*, 6710-6721.
- [115] H. K. Ly, M. Sezer, N. Wisitruangsakul, J. J. Feng, A. Kranich, D. Millo, I. M. Weidinger, I. Zebger, D. H. Murgida, P. Hildebrandt, *FEBS J* **2011**, *278*, 1382-1390.
- [116] a) H. K. Ly, M. Sezer, N. Wisitruangsakul, J. J. Feng, A. Kranich, D. Millo, I. M. Weidinger, I. Zebger, D. H. Murgida, P. Hildebrandt, *Febs Journal* **2011**, *278*, 1382-1390; b) D. H. Murgida, P. Hildebrandt, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3773-3784; c) H. Wackerbarth, U. Klar, W. Gunther, P. Hildebrandt, *Applied Spectroscopy* **1999**, *53*, 283-291.
- [117] a) F. Bozoglian, S. Romain, M. Z. Ertem, T. K. Todorova, C. Sens, J. Mola, M. Rodriguez, I. Romero, J. Benet-Buchholz, X. Fontrodona, C. J. Cramer, L. Gagliardi, A. Llobet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15176-15187; b) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2010**, *110*, 6961-7001.
- [118] a) A. Gomez de Gracia, L. Bordes, A. Desbois, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17634-17643; b) C. Y. Yeh, C. J. Chang, D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1513-1514.
- [119] D. E. Khoshtariya, J. Wei, H. Liu, H. Yue, D. H. Waldeck, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7704-7714.
- [120] S. Hammes-Schiffer, A. A. Stuchebrukhov, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2010**, *110*, 6939-6960.
- [121] J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 543-553.
- [122] M. M. Roubelakis, D. K. Bediako, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7737-7740.

## **7 Anhang**

### **7.1 Erklärung über die eingesetzten Hilfen und Hilfsmittel**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Einsatz der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Pierre Wrzolek

Berlin, den 5. Juli 2017

## 7.2 Publikationen und Konferenzbeiträge

### Publikationen

- [1] Schwalbe, M., **Wrzolek, P.**, Lal, G., Braun, B. (2014). High-Yielding Synthesis of a Hetero-Pacman Compound and the Characterization of Intermediates and Side-Products. *European Journal of Inorganic Chemistry*(25), 4209-4217. doi:10.1002/ejic.201402459
- [2] **Wrzolek, P.**, Schwalbe, M. (2015). Affecting the Catalytic Activity of the Known  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Complex in Water Oxidation by Utilization of a Hangman Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*(26), 4373-4378. doi:10.1002/ejic.201500632
- [3] Ly, H. K., **Wrzolek, P.**, Heidary, N., Gotz, R., Horch, M., Kozuch, J., Weidinger, I.M. (2015). 2nd coordination sphere controlled electron transfer of iron hangman complexes on electrodes probed by surface enhanced vibrational spectroscopy. *Chemical Science*, 6(12), 6999-7007. doi:10.1039/c5sc02560e
- [4] **Wrzolek, P.**, Wahl, S., Schwalbe, M., (2017) Electrocatalytic investigation on the water oxidation ability of a hangman complex based on the  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  motif. *Catal. Today*(290), 28-32, Accepted. doi: 10.1016/j.cattod.2016.10.013
- [5] Goetz, R., Ly, H. K., **Wrzolek, P.**, Schwalbe, M., Weidinger, I.M. (2017). Surface enhanced resonance Raman spectroscopy of iron Hangman complexes on electrodes during electrocatalytic oxygen reduction: Advantages and problems of common drycast methods. *Dalton Trans.*, Accepted. doi: 10.1039/C7DT01174A

### Vorträge

**Wrzolek, P.**, (2014) Hangman compounds with a Ruthenium-Terpyridine-Bipyridine unit for water oxidation catalysis, COST-Meeting ("European Cooperation in Science and Technology"), Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena, Deutschland.

**Wrzolek, P.**, (2016) Affecting the Catalytic Activity of the Known  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Complex in Water Oxidation by Utilization of a Hangman Ligand, COST-Action ("European Cooperation in Science and Technology"), Institut Català d'Investigació Química, Tarragona, Spanien.

**Wrzolek, P.**, (2016) Untersuchung der katalytischen Wasseroxidationsaktivität des bekannten  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Komplexes innerhalb einer „Hangman“-Struktur, Koordinationschemiker-Treffen, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Deutschland.

**Wrzolek**, P., Hangman and Pacman compounds with a Ruthenium-Terpyridine-Bipyridine unit for water oxidation catalysis, **2014**, COST-Meeting ("European Cooperation in Science and Technology"), Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena, Deutschland.

**Wrzolek**, P., Affecting the Catalytic Activity of the Known  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$  Complex in Water Oxidation by Utilization of a Hangman Ligand, **2016**, COST-Action ("European Cooperation in Science and Technology"), Institut Català d'Investigació Química, Tarragona, Spanien.

**Wrzolek**, P., A "Hangman" version of the well-known Ruthenium-Terpyridine-Bipyridine catalyst for water oxidation, **2016**, International Conference on Coordination Chemistry, Brest, Frankreich.



### 7.3 Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt und motiviert haben.

An erster Stelle danke ich dabei besonders Dr. Matthias Schwalbe für das interessante Forschungsthema und dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können und mich dabei jederzeit unterstützt hat. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Christian Limberg für die Möglichkeit der Kooperation mit seinem Arbeitskreis und die Ressourcen seiner Gruppe zu nutzen können.

Weiterhin danke ich meiner Laborkollegin Dr. Corinna Matlachowski, da sie mir sehr oft mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat. Es war immer schön mit ihr zusammen in einer Arbeitsgruppe zu arbeiten und gerade ihr geht man Dank für die gewissenhafte Korrektur meiner Arbeit.

An meine Laborkollegen Phillip, Franky, Dorota, Aga, Marcel und Clara danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima, die tolle Zeit die wir zusammen hatten und die Freundschaften die dabei entstanden sind.

Meinen Bachelorstudenten Michael Marquardt und Konstantin Krause danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Ich danke Besonders meinen Kooperationspartnern Khoa für die Resonanz-Raman-Experimente und Johannes für die Unterstützung der Polymerisationsexperimente.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

- Frau A. Woyda für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren
- Beatrice Braun für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen
- Fr. Kätel und Fr. Zehl für die Durchführung der Elementaranalysen
- Fr. Pfaff und Fr. Thiesies für das Aufnehmen zahlreicher NMR-Spektren

Dem gesamten Arbeitskreis Limberg danke ich für eine sehr freundschaftliche Atmosphäre, die vielen Anregungen und die große Hilfsbereitschaft.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, meine Schwester Tahnee und meiner Freundin Christina für jegliche Unterstützung während dieser Zeit. Vielen Dank!